

DIE OXIDATION VON BUTAN ZU MALEINSÄUREANHYDRID

von
Klaus Wohlfahrt

Erlangen 1980

1980 NO 4 12



DIE OXIDATION VON BUTAN ZU MALEINSÄUREANHYDRID

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegt von
Klaus Wohlfahrt

Erlangen 1980



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 11. 6. 1980

Tag der Promotion: 15. 9. 1980

Dekan: Prof. Dr. H. Niemann

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Hofmann

Prof. Dr. S. Peter

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Der Rohstoff n-Butan	1
1.2 Das Produkt Maleinsäureanhydrid	2
1.3 Konkurrierende Synthesewege	3
1.4 Die Kinetik der Butanoxidation	4
2. Aufbau der Versuchsanordnung	8
2.1 Dosierung	9
2.2 Reaktor	11
2.3 Katalysator	13
2.4 Analyse	14
3. Auswertung der Versuche	19
3.1 Bilanzierung des Umsatzes komplexer Reaktionen	19
3.2 Modellierung des Differential-Kreislaufreaktors	26
3.3 Einfluß von Stoff- und Wärmetransport	33
4. Die kinetische Modellierung der Butanoxidation	37
4.1 Analyse komplexer, redundanter Reaktionssysteme	37
4.2 Modellierung heterogen-katalytischer Reaktionen	44
4.3 Mechanismus und Reaktionsschema	53
4.4 Reaktionsmodell der Butanoxidation	57
4.5 Bisherige kinetische Modellierungen	73
4.6 Katalysatoralterung	75
5. Die Bestimmung der kinetischen Parameter	77
5.1 Lage der Versuchspunkte	77
5.2 Parameterermittlung	81
5.3 Statistische Beurteilung	83
5.4 Rechenprogramm zur Versuchsauswertung	88
5.5 Ergebnisse der kinetischen Analyse	100

6. Katalysatormodellierung für komplexe Reaktionen	123
6.1 Beschreibende Gleichungen	124
6.2 Parameterermittlung	139
6.3 Lösung der Modellgleichungen	145
6.4 Rechenprogramm zur Auslegung von Katalysatoren	146
6.5 Katalysatorauslegung für die Butanoxidation	154
7. Auslegung industrieller Reaktoren	164
7.1 Vorauswahl des Reaktortyps	164
7.2 Auslegung eines Rohrreaktors	167
7.3 Auslegung eines Wirbelschichtreaktors	172
7.4 Vergleichende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	176
8. Zusammenfassung	182
9. Stoffdaten	185
10. Symbolverzeichnis	186
11. Literaturverzeichnis	192

1. Einleitung

Industriell betriebene chemische Verfahren bedürfen einer ständigen Anpassung an sich ändernde Rohstoff- und Energiesituationen. Da gerade für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid eine Reihe von Synthesewegen offen stehen, gilt es, sowohl für die eingesetzten als auch für die potentiellen Ausgangsstoffe, die jeweils kostengünstigsten Verfahren zu finden. Daraus ergeben sich aus dem Gebiet der Reaktionstechnik u.a. die Aufgaben, die notwendigen Auslegungsdaten zu ermitteln, Leistungen geeigneter Reaktoren vorauszuberechnen und damit die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens abzuschätzen. Von allen in die engere Wahl kommenden Synthesewegen ist über die Oxidation von Butan bisher am wenigsten veröffentlicht worden. Obwohl an einem derartigen Verfahren in der Industrie an zahlreichen Stellen gearbeitet wird, sind die zugänglichen Daten für die Lösung der obigen Aufgaben noch unzureichend.

1.1 Der Rohstoff n-Butan

Gemeinsam mit i-Butan fällt n-Butan bei der Auftrennung von nassem Erdgas und bei der Rohöldestillation aus natürlichen Quellen an. Durch Spaltung anderer Kohlenwasserstoffe entsteht es beim Hydrocracken und beim katalytischen Reformieren. Außerdem wird es zusammen mit n- und i-Butenen und Butadien beim thermischen und katalytischen Cracken von Naphtha und Rohöl gebildet, wobei die Verwendung von Zeolith-Katalysatoren eine erhöhte Ausbeute an C_4 -Kohlenwasserstoffen erbringt. Das Jahresaufkommen an i- und n-Butan in den USA wurde für 1974 auf $36 \cdot 10^9$ kg geschätzt /1.1/. In der Bundesrepublik wurden 1978 insgesamt $2,8 \cdot 10^9$ kg Flüssiggas umgesetzt, davon wurden $1,0 \cdot 10^9$ kg als Olefine und $0,3 \cdot 10^9$ kg als Propan/Butan in der chemischen Industrie verbraucht /1.2/.

Der Hauptanteil des Butanverbrauchs lag 1974 in den USA beim Kraftstoffzusatz (88 - 89%), entweder durch direkte Zumischung oder als Alkylatbenzin (hergestellt aus i-Butan und i-Buten). Ein weiterer Teil (4%) ging in den Heizungs- und Treibstoffbereich. Lediglich 7 - 8% wurden chemisch umgesetzt, wobei nur n-Butan größere Bedeutung erlangt hat. Die Isomerisierung zu i-Butan wird wiederum nahezu ausschließlich für die Verwendung als Kraftstoffzusatz betrieben. Die Umsetzung zu höherwertigen Chemikalien konzentriert sich auf das Hauptprodukt Butadien sowie auf Essigsäure. Weiterhin dient Butan als Einsatzstoff zur Crackung (Hauptprodukt Ethylen) und zur Dehydrierung zu n-Butenen und weiter zu Butadien. Von geringer Bedeutung sind die Umsetzungen zu Methylethylketon und Ethanol /1.1/. Wie man sieht, wird dieser Rohstoff im wesentlichen verbrannt. Es gilt daher, die Synthesemöglichkeiten dieses Ausgangsstoffes besser zu nützen, um wertvollere Rohstoffe einzusparen (siehe Abschnitt 1.3). Eine kurze Übersicht der Butangewinnung und des Verbrauchs ist in /1.3/ enthalten. Die Trennung von n- und i-Butan erfolgt durch die Druckdestillation der Flüssiggase /1.4/.

1.2 Das Produkt Maleinsäureanhydrid (MSA)

In den letzten zwei Jahrzehnten hat sich MSA zu einem bedeutenden organischen Zwischenprodukt mit einer Weltjahresproduktion (1975) von über 500000 t entwickelt. In den USA stand es 1970 mengenmäßig auf Rang 66, wertmäßig auf Rang 50 der bedeutendsten organischen Chemikalien /1.5/. Auf Grund seiner Eigenschaften als Dicarbonsäureanhydrid mit einer Doppelbindung ist es sowohl zur Polykondensation als auch zur Copolymerisation verwendbar. Die bedeutendsten Folgeprodukte sind Polyester- und Alkydharze (über 50%) sowie

Fumarsäure, Pflanzenschutzmittel, reaktive Weichmacher und Schmieröladditive. Als Übersichtsarbeiten sind Darstellungen zum Herstellungsprozeß /1.6/, zu Verwendungsmöglichkeiten und Verbrauchsstruktur /1.7/ /1.8/ /1.9/, zu neueren Katalysatoren für die Synthese allgemein /1.10/ und speziell aus C_4 -Kohlenwasserstoffen /1.11/ sowie zu den Entwicklungsmöglichkeiten der MSA-Herstellung /1.12/ in letzter Zeit erschienen.

Die technische Erzeugung von MSA erfolgt zur Zeit noch weit überwiegend durch katalytische Gasphasenoxidation von Benzol, wobei zwei C-Atome verbrannt werden müssen. Analog zur Synthese von Phthalsäureanhydrid, bei der Naphthalin weitgehend durch o-Xylol als Rohstoff ersetzt wurde (und MSA als Nebenprodukt anfällt), wurden Verfahren auf der Basis von C_4 -Kohlenwasserstoffen entwickelt. Seit dem überdurchschnittlichen Preisanstieg der Aromaten gegenüber den Aliphaten ist dieser reichlich zur Verfügung stehende Rohstoff noch interessanter geworden. Nach einer Prognose /1.09/ soll 1980 ca. ein Drittel der MSA-Produktion aus C_4 -Kohlenwasserstoffen stammen. Die Patentanmeldungen auf diesem Gebiet sind dementsprechend überdurchschnittlich angewachsen /1.13/.

1.3 Konkurrierende Synthesewege für MSA

Als Ausgangsstoffe können Benzol, Butadien, n-Butene, C_4 -Raffinat (C_4 -Fraktion aus der Naphtha-Steam-Cracking nach Abtrennung von Butadien), n-Butan und C_5 -Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Im Gegensatz zu Butan sind die Olefine durch vorgeschaltete Verfahrensstufen (Cracking, Dehydrierung) sowie Trennoperationen (z.B. i- und n-Butan-Trennung mit Molekularsieben) kostenmäßig vorbelastet.

Die n-Butene fallen zwar bei verschiedenen Verfahren, insbesondere der Crackung, zwangsläufig als Nebenprodukte an, sind aber auch wertvolle Ausgangsstoffe für technische Synthesen wie z.B. die Hydratisierung zu Butanolen, die Hydroformylierung zu C_5 -Aldehyden und Alkoholen, zur Alkylierung, für Polymere und Copolymere sowie zur Ammonoxidation und Oligomerisierung /1.12/; sie können also weitaus vielfältiger eingesetzt werden als Butan. Benzol und Butadien sind als wertvolle Syntheserohstoffe hinlänglich bekannt.

Die in Frage kommenden Ausgangsstoffe zur MSA-Synthese wurden bereits in einem technologischen und wirtschaftlichen Vergleich untersucht /1.14/. Dabei wurde insbesondere das Verhalten dieser Stoffe in technischen Reaktoren unter Anwendung bekannter kinetischer Daten vorausberechnet. Während sich bei den meisten der kommerziell interessanten Rohstoffe Werte für Selektivität und Umsatz ergaben, die mit publizierten Verfahrensdaten übereinstimmten, ergab sich im Falle von Butan mit der einzigen bekannten Kinetik /1.16/ eine für technische Anwendungen viel zu niedrige Selektivität bzw. ein unzureichender Umsatz. Da jedoch bekannt ist, daß Verfahren auf der Basis von Butan durchaus konkurrenzfähige Ausbeuten liefern können /1.12/ /1.16/, stehen hier noch kinetische Daten aus, die dem Stand der Katalysatorentwicklung entsprechen. Auf die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens wird später eingegangen. Bereits bestehende technische Anlagen zur MSA-Synthese aus Butan werden von /1.7/ /1.11/ /1.12/ angeführt.

1.4 Die Kinetik der Butanoxidation

Grundlage für die Auswahl und Vorausberechnung eines chemischen Reaktors ist die Kenntnis der Kinetik. Es wurde daher ein geeigneter Laborreaktor aufgebaut (Abschnitt 2).

Im Zulauf dieses Reaktors wurden bestimmte Konzentrationen eingestellt und bei verschiedenen Temperaturen die durch Reaktion erzeugten Ablaufkonzentrationen gaschromatographisch analysiert. Die Meßergebnisse werden zunächst dahingehend ausgewertet, daß Abweichungen der Meßwerte von den durch die Stöchiometrie vorgegebenen Beziehungen minimiert werden (Abschnitt 3). Mit Hilfe eines Reaktormodells werden dann die Stoffänderungsgeschwindigkeiten berechnet. Außerdem wird rechnerisch abgeschätzt, ob die zu bestimmten Daten nicht durch Transporteinflüsse verfälscht werden. Die Modellierung der Kinetik (Abschnitt 4) enthält zunächst eine Betrachtung, ob aus dem komplexen Reaktionsgeschehen einzelne Reaktionen unverfälscht isoliert werden können. Ausgehend von den Modellvorstellungen für einfache heterogen-katalytische Reaktionen und von dem vermuteten Reaktionsmechanismus wird dann ein Gesamtreaktionsschema und ein Gesamtreaktionsmodell abgeleitet. Außerdem wird die Katalysatoralterung berücksichtigt. Aus dem Reaktionsmodell und den gemessenen Stoffänderungsgeschwindigkeiten erhält man die gesuchten kinetischen Parameter durch Anpassung (Abschnitt 5). Mit statistischen Methoden wird die Genauigkeit dieser Parameter beurteilt. Wegen des Umfangs der bis hier anfallenden Rechenarbeiten werden diese mit Hilfe eines Rechenprogramms durchgeführt.

Um die "wahren", d.h. die von Stoff- und Wärmetransport unverfälschten kinetischen Daten zu bestimmen, werden die oben beschriebenen Untersuchungen im Labor unter besonderen Bedingungen (sehr kleine Korngröße, hohe Fluidgeschwindigkeit, nahezu Isothermie bei geringen Umsätzen etc.) durchgeführt, die sich von dem technischen Einsatz des Katalysators erheblich unterscheiden.

Für die Auslegung von Schütttschichtreaktoren, dem für heterogen-katalytische Reaktionen am weitesten verbreiteten

Reaktortyp, sind zur Zeit ausschließlich pseudo-homogene Reaktormodelle standardmäßig anwendbar /1.17/. Die Gründe hierfür liegen sowohl in der mangelnden Kenntnis der Parameter für andere Modelle als auch in der Komplexität solcher Modelle, welche die numerische Rechentechnik überfordert. Es ist also eine zum pseudo-homogenen Reaktormodell passende "effektive" Kinetik in das Modell einzusetzen. Das macht es erforderlich, aus der "wahren" Kinetik die von Stoff- und Wärmetransport beeinflusste "effektive" Kinetik zu berechnen. Für einfache Reaktionen ist dies eine, z.B. durch vorhandene Diagramme, mit Hilfe des Wirkungsgradkonzeptes leicht auszuführende Kalkulation. Auf komplexe, insbesondere redundante Reaktionen ist dieses Konzept jedoch nicht mehr anwendbar, so daß dann die Modellgleichungen für Reaktionen im Katalysatorkorn individuell gelöst werden müssen. Ein für diese Fälle geeignetes Rechenverfahren wurde bereits vorgestellt /1.18/. Während in /1.18/ die numerische Rechentechnik im Vordergrund stand, und auf ein vereinfachtes Modell angewendet wurde, soll hier die Modellierung eines Katalysatorkorns mit komplexer Reaktion und Mehrkomponenten-Diffusion umfassend dargestellt und angewendet werden (Abschnitt 6).

Die Berechnung des Zusammenwirkens von Transportvorgängen und chemischen Reaktionen an und in dem Katalysatorkorn ist aber auch noch in anderer Hinsicht nützlich. Bei einfachen Reaktionen hat eine Fehldimensionierung des Katalysatorkorns lediglich eine mangelhafte Nutzung der katalytisch aktiven Masse zur Folge (geringer Porenausnutzungsgrad). Dies führt zum Einsatz unnötiger, oft teurer Katalysatormengen zur Erzielung des geforderten Umsatzgrades. Bei komplexen Reaktionen, insbesondere bei Folgereaktionen, beeinträchtigt eine falsche Katalysatordimensionierung jedoch auch die Selektivität. Liegt z.B. bei einer 1 - 1 Folgereaktion mit einem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten

von $k^1/k^2 = 10$ eine Selektivität bezüglich des Zwischenprodukts von $S = 0,761$ vor, so kann diese bei gleichen Transportparametern der Komponenten auf $S = 0,906$ gesteigert werden, wenn die aktive Schichtdicke des Katalysators auf den optimalen Wert von $1/5$ der ursprünglichen Schichtdicke eingestellt wird. Dies wird technisch z.B. bei der Phthalsäureanhydridsynthese durch den Einsatz von Schalenkatalysatoren /1.19/ ausgenutzt. Mit Hilfe einer mathematischen Modellierung des Katalysatorkorns in einem Rechenprogramm kann die optimale Gestaltung des Katalysators (z.B. Abmessung, Porosität, spezifische Oberfläche) für eine maximale Produktionsrate des gewünschten Stoffes abgeschätzt werden. Man kann dies die Auslegung (design) von Katalysatorkörnern nennen, eine in diesem Zusammenhang bisher nicht übliche Bezeichnung.

Am Ende der Arbeit steht die Anwendung der ermittelten Kinetik der Butanoxidation, nämlich die Vorausberechnung von in Frage kommenden großtechnischen Reaktoren (Abschnitt 7) sowie eine Beurteilung der Wirtschaftlichkeit einer MSA-Synthese auf Butanbasis.

2. Aufbau der Versuchsanordnung

Zur Ermittlung kinetischer Daten von heterogen-katalytischen Gasphasenreaktionen hat sich in den letzten 20 Jahren der Differential-Kreislaufreaktor als geeignetste prinzipielle Versuchsanordnung durchgesetzt /2.1/. Die Vor- und Nachteile dieses Reaktortyps werden z.B. in den neueren Arbeiten /2.1/ /2.2/ /2.3/ /2.4/ diskutiert.

Das Hauptproblem liegt in der konstruktiven Gestaltung, durch die folgende, zum Teil unvereinbare Ziele erreicht werden sollen, um den Reaktor wirklich als Differentialreaktor beschreiben zu können: Hohe Strömungsgeschwindigkeit und geringer Druckabfall in einer feinkörnigen Schüttung; ausreichender Umsatz und nahezu Isothermie in axialer und radialer Richtung des Reaktionsrohrs.

Als Anhaltswert für eine vernünftige Relation zwischen dem analytischen Meßfehler und dem Fehler durch ein Abweichen vom differentiellen Verhalten des Reaktors wird vorgeschlagen /2.3/:

$$\Delta r(\text{analytisch}) > \Delta r(\text{Modellschwäche}) = \frac{\delta r}{\delta T} \Delta T_{\max} / 2 \quad (1)$$

$$\Delta r(\text{analytisch}) > \Delta r(\text{Modellschwäche}) = \frac{\delta r}{\delta p} \Delta p_{\max} / 2 \quad (2)$$

Für die untersuchte Reaktion kann bei einem Geschwindigkeitsansatz 1. Ordnung angenommen werden:

$$k_0 = 1 \cdot 10^6 \quad \text{mol/kg h bar} \quad E/R = 7500 \quad \text{K}$$

bei $T = 750 \text{ K}$, $p_i = 0,01 \text{ bar}$ ergibt sich:

$$\delta r / \delta T \approx 6 \cdot 10^{-3} \quad \text{mol/h kg K}, \quad \delta r / \delta p \approx 50 \quad \text{mol/h kg bar}$$

Das würde bei $\Delta T_{\max} = 5 \text{ K}$ und $\Delta p_{i \max} = 0,001 \text{ bar}$ zu den Abweichungen $\Delta r/r$ von ca. 3,3%, verursacht durch die Temperatur und von ca. 5,5%, verursacht durch den Druckabfall, führen.

Besondere apparative Probleme bestehen bei der Erzeugung des erforderlichen Gasdurchsatzes durch die Schüttung. Hier sind zwei prinzipielle Lösungen möglich: Die Anordnung des Förderorgans im Reaktorgehäuse (interne Rückführung) oder mit einer außerhalb gelegenen Pumpe (externe Rückführung). Während es für die interne Rückführung bereits kommerzielle Ausführungen gibt (z.B. der Berty-Reaktor /2.3/), hat die externe Rückführung den Nachteil, daß käufliche Pumpen für heiße, aggressive Gase nicht verfügbar sind /2.3/. Daher muß für solche Reaktoren das Reaktionsgemisch vor dem Durchlaufen der Pumpe gekühlt und anschließend wieder aufgeheizt werden. Die außenliegende Rückführung hat jedoch den Vorteil, daß an dieser Stelle Eingriffe in die Zusammensetzung des Kreislaufgases gemacht werden können, z.B. durch Kondensation eines hochsiedenden Zwischenproduktes. Dadurch können dann auch solche Konzentrationen eingestellt werden, die für die Reaktionsanalyse von besonderem Interesse sind (siehe Abschnitt 3.2 und 4.1).

Der Versuchsaufbau gliedert sich in die drei Teile Dosierung, Reaktor und Analyse; er ist in Abb. 2-1 dargestellt.

2.1 Dosierung

Die als Einsatzstoffe dienenden Gase Sauerstoff und Stickstoff werden Druckflaschen über Druckminderer entnommen. Butan wird einer Flüssiggasflasche entnommen. Mit Gasmischpumpen (Fa. Wösthoff, Typ M100/a-F und SA27/3F) werden die Gase in den gewünschten Verhältnissen gemischt und bei konstantem Volumendurchsatz (37,8 l/h bei Raumbedingungen) in einem Förderkolben so weit verdichtet, daß der Druckabfall im Reaktor überwunden wird. Der Eingangsdruck beträgt, abhängig von der Schüttchichthöhe des Katalysators, ca. 1,3 bar.

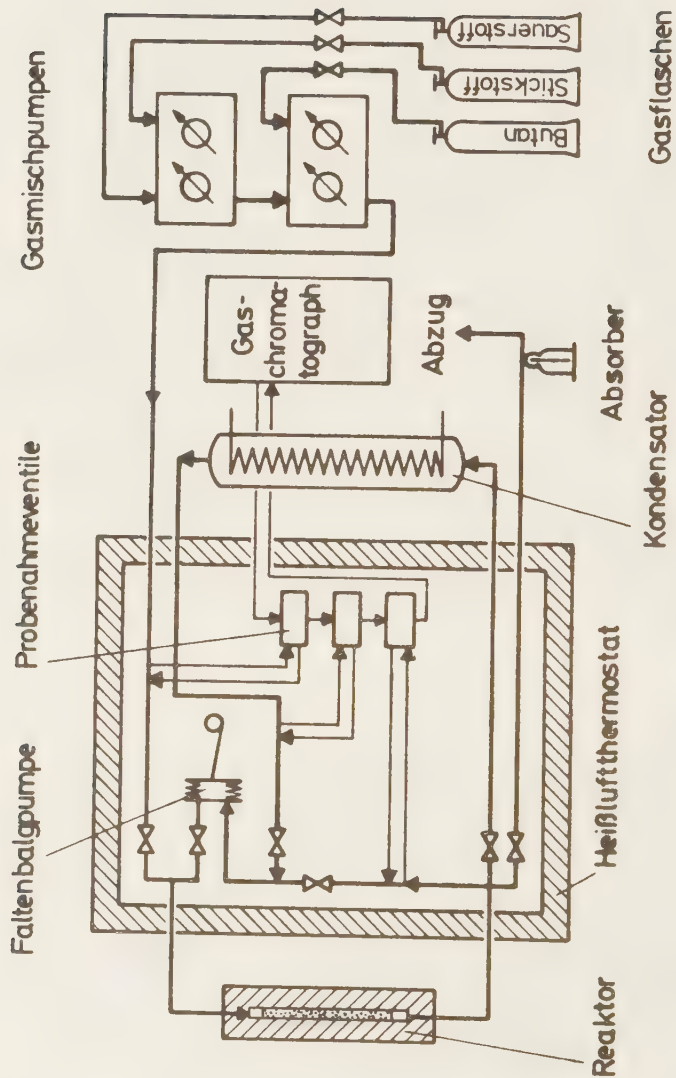


Abb. 2-1 Aufbau der Versuchsanordnung

2.2 Reaktor

Der Differentialreaktor besteht aus einer Rohrschlange (6 x 1 mm, 3,4 m lang) zur Aufheizung der Reaktanden und dem eigentlichen Reaktionsrohr (8 x 1 mm, Schütttschicht-höhe max. 0,24 m). Konzentrisch ist eine Thermoelement-hülse mit Abstandshaltern eingebracht. Das Reaktionsrohr kann durch Lösen der Fittings an beiden Enden (siehe Abb. 2-2) einfach geöffnet werden und kann somit einfach geleert und gereinigt werden. Am oberen Ende ist die Thermoelementhülse mit dem abschließenden Fitting verschweißt, am unteren Ende sitzt der Katalysatorträger (Drahtnetz 0,1 mm Maschenweite), verlötet auf einem konzentrischen Rohr (6 x 1 mm), das mit dem Blindstutzen verschweißt ist. Zur Verbesserung der Isothermie und der Temperaturregelung ist das Reaktionsrohr von einem Aluminiummantel (25 mm Durchmesser) umgeben, der von außen elektrisch beheizt wird (Heizleistung 580 W). Alle übrigen Teile, insbesondere die Kreislaufeinrichtung, sind zur Vermeidung von Kondensation in einem Heißluftthermostaten (Betriebstemperatur 170°C) untergebracht. Das Gehäuse besteht aus Marineplatten mit Steinwolleisolierung, montiert in einem Eisengestell. Die Luftumwälzung erfolgt durch einen Radiallüfter mit außen angeordneter, temperaturgeschützter Lagerung und Motor (Anfertigung der Fa. Meißner & Wurst, Typ T-260/R 125R-s, $\dot{V} = 500 \text{ m}^3/\text{h}$, $\Delta P = 9810 \text{ N/m}^2$, $n = 2800 \text{ UPM}$, die Drehzahl wurde nachträglich auf die Hälfte herabgesetzt). Spiralförmig gewickelte Heizdrähte, aufgezogen auf Keramikstäbe, beheizen den Thermostaten mit 4 x 750 W Leistung. Reaktor und Thermostat werden durch elektronische Zweipunktregler (Philips Plastomatic Typ SCR) auf konstanter Temperatur gehalten. Als Kreisgaspumpe wird eine dichtungslose Faltenbalgpumpe mit Reed-Ventilen (Typ MB - 158 HT, Fa. Metall-Bellows, USA) benutzt. Wegen der heißen, aggressiven Gase werden Faltenbalgventile (Typ SS-4BG-TSW, Fa.

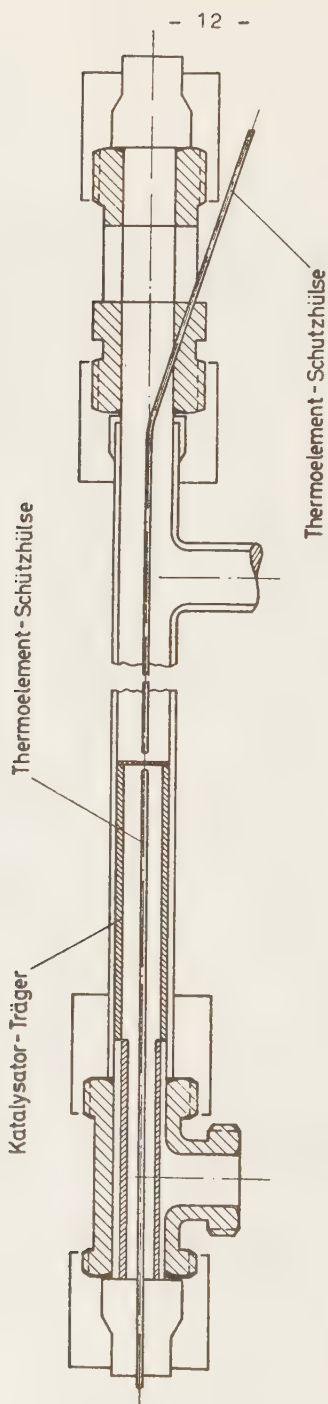


Abb. 2-2 Reaktorkonstruktion

Nupro) eingesetzt. Mit Hilfe der Ventile sind eine Vielzahl von Gasführungen möglich. Alle außerhalb des Thermostaten liegenden Leitungen werden mit Heizbandagen auf eine Mindesttemperatur von 170°C beheizt. Die Probenahme erfolgt durch Bypassleitungen (3 mm Durchmesser), die einen Teil des Gasstromes durch die Probenahmeventile (6 - Port - Mini - Valves, Fa. Carle). Das Volumen der Probeschleifen beträgt 1,5 ml. Die Abgase werden durch eine Wasserwäsche in den Abzug geleitet.

2.3 Katalysator

Für die Synthese von MSA aus C_4 -Kohlenwasserstoffen wurden Katalysatoren auf der Basis von Molybdän-, Wolfram-, Zirkonium- und Uranoxid, vor allem aber von Vanadiumoxid patentiert /2.5/. Katalysatoren auf $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ -Basis sind meist sowohl für die Oxidation von Olefinen als auch von Paraffinen geeignet. Eine Übersicht der Patentliteratur bis 1972 wird von Hucknall /2.6/ gegeben, neuere Patente werden von Varma und Saraf /2.7/ behandelt. Da die Aktivität und Selektivität des Katalysators sehr stark von der Präparation abhängt, wurde diese mit Hilfe eines Versuchsplans nach Plackett - Burmann untersucht. Die Einflußvariablen wurden nach der von Trifiro /2.8/ beschriebenen Weise gewählt. Grundlage der Präparationsvorschrift bildete das Patent von Mount und Raffelson /2.9/. Der nach den Versuchen am besten geeignete Katalysator wurde nach folgender Vorschrift hergestellt:

13,44 g V_2O_5 wird in rauchender Salzsäure (35%ig) aufgelöst und 100 min reduziert. Die erhaltene Lösung wird mit 19,46g konzentrierter Phosphorsäure (85%ig) 1 h lang gekocht. Das in der Lösung enthaltene Wasser wird durch Eindampfen (4 h bei 100°C im Sandbad) entfernt. Das feuchte Produkt wird

anschließend 6 h lang bei 500°C unter N₂-Atmosphäre kalziniert. Die Farbe des erhaltenen Katalysators ist grün, das Verhältnis von vier- zu fünfwertigem Vanadium beträgt 0,884. Die physikalischen Daten des Katalysators lauten:
 $\rho_p = 1860 \text{ kg/m}^3$, $S_g = 7,80 \text{ m}^2/\text{g}$, $\lambda = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ kJ/m s K}$,
 $d_p = 0,8 \dots 1,2 \text{ mm}$ (Splitt), $\epsilon_p = 0,52$, $\epsilon_b = 0,534$.

Von Katalysatoren dieser Art wird eine Alterung (siehe Abschnitt 4.5) auf Grund von Phosphorverlusten berichtet /2.7/ und auch hier experimentell festgestellt. Eine Reaktivierung kann durch Behandlung mit Phosphor erfolgen /2.7/ bzw. kann die Alterung durch ständige Zudosierung von Phosphit aufgehalten werden /2.10/.

2.4 Analyse

Ausgehend von Literaturberichten zur Buten-Oxidation wurden folgende Stoffe im Reaktionsgemisch für möglich gehalten: Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydridpolymerisat, Fumarsäure, Dihydrofuran, Furan, Butandion, Methylethylketon, Butyraldehyd, Methylvinylketon, Crotonsäure, Crotonaldehyd, Methacrolein, Butadien, 1-Buten, 2-Buten cis, 2-Buten trans, i-Butan, n-Butan, Aceton, Acetaldehyd, Essigsäure, Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff und Stickstoff. Daher wurde die Analyse zunächst so ausgelegt, daß alle diese Stoffe gaschromatographisch erkannt werden können. Eine Analysenmethode aus der Literatur zur Oxidation von "butane commercial" (i- und n-Butan sowie Propan) zu MSA /2.11/ erwies sich als nicht nachvollziehbar, da MSA in der beschriebenen Porapak Q-Trennsäule irreversibel adsorbiert wurde. Erst nach einer Belegung mit Phosphorsäure wird MSA wieder eluiert, was aber zur Folge hat, daß Wasser so stark adsorbiert wurde, daß der Wasser-Peak eine Schleppe nach sich zog, die an-

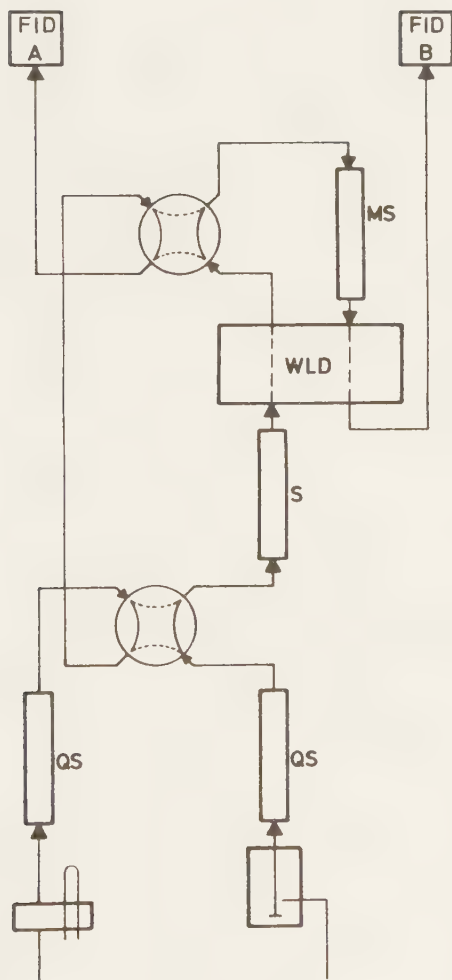


Abb. 2-3 Säulenschaltung des Gaschromatographen

dere Substanzen zudeckte. Als eine für MSA geeignete Säulenpackung stellte sich schließlich das silanisierte Porapak-QS heraus. Vorversuche ergaben, daß aus dem Reaktionsgemisch auf dieser Säule nur Butan und MSA in quantifizierbaren Mengen auftraten. Zwischen Butan und MSA trat noch ein sehr kleiner, flächenmäßig nicht erfaßbarer Peak auf. Die anderen oben erwähnten möglichen Oxidationsprodukte fallen daher unter den Bedingungen der n-Butan Oxidation nicht in quantitativ erfaßbaren Mengen an. Die möglicherweise entstehenden C_4 -Kohlenwasserstoffe wurden auf einer 7,2 m langen Säule mit Bis(2-Methoxyethyl) Adipat auf Chromosorb P-AW getrennt. Es zeigte sich bei den Vorversuchen, daß nur n-Butan mit der bereits im Frischgas vorhandenen Verunreinigung i-Butan auftrat, also keine erfaßbaren Mengen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstanden sind. Die Analyse von MSA im Gaschromatographen wurde später aufgegeben, da die Eichfaktoren sehr stark konzentrationsabhängig waren und die elektronische Auswertung unmöglich machten. Nach Erprobung zahlreicher Säulenschaltungen wurde schließlich die im Folgenden geschilderte Analysenmethode gefunden, in der die tatsächlich auftretenden Stoffe $n-C_4H_{10}$, CO_2 , CO , H_2O , O_2 und N_2 in einem Durchgang bestimmt werden können.

Verwendet wurde ein Gaschromatograph (Varian Moduline 1520) mit WLD und FID, der durch Einbau von Säulenumschaltventilen (Carle Mini Valves) den Erfordernissen angepaßt wurde (siehe Abb. 2-3). Die Probe wird durch ein Probenahmeventil oder durch den Einspritzblock auf die erste Trennsäule (0,2 m 1/8" Porapak-QS, $190^\circ C$) gegeben, wobei MSA abgetrennt und dem FID A zugeleitet wird. In der zweiten Trennsäule (2,4 m 1/8" Porapak-S, $105^\circ C$) werden die permanenten Gase CO_2 , H_2O und C_4H_{10} getrennt. In der dritten Trennsäule (2,0 m 1/8" Molekularsieb 5 Å, $20^\circ C$) wird schließlich O_2 , N_2 und CO getrennt. Wie das Chromatogramm zeigt

INJ

- 17 -

062

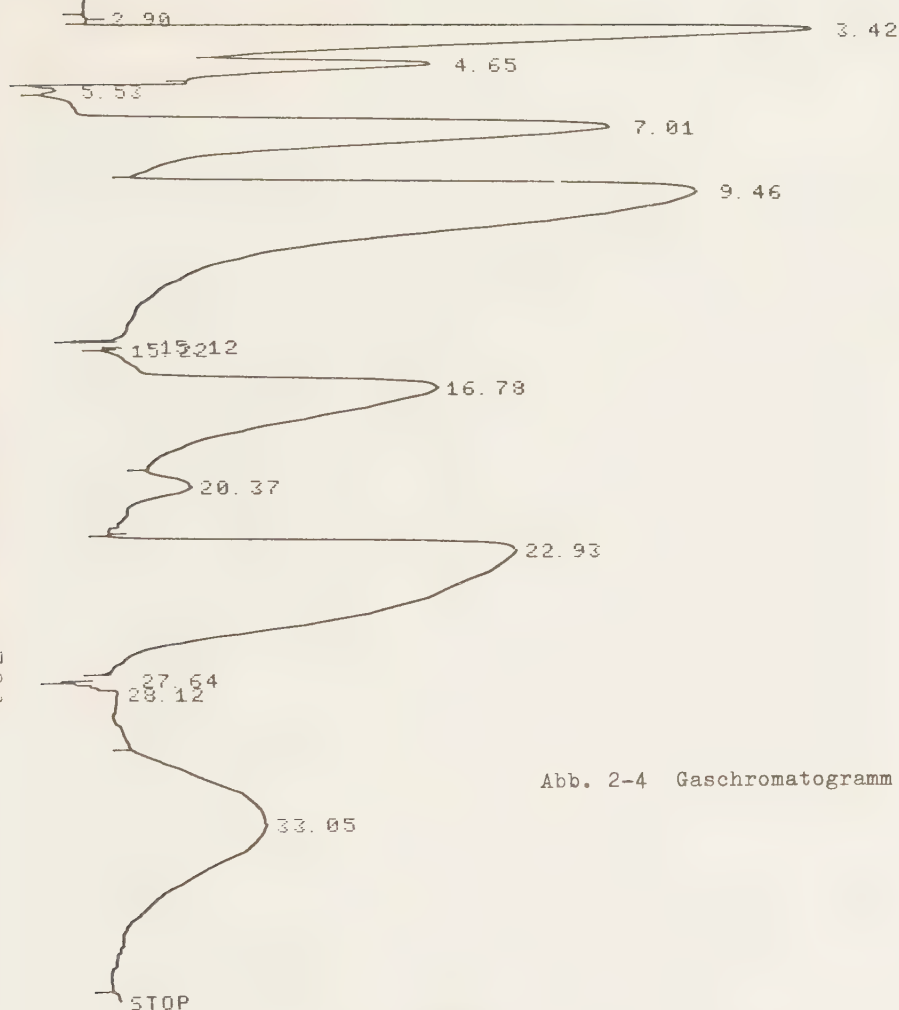


Abb. 2-4 Gaschromatogramm

RT	TYPE	AREA	ID#	AMT
2.90		28		
3.42	I	6409995	1	
4.65	T	62645	2	734 7
5.53	T	614		
7.01	TM	996486	3	16 17
9.46	TM	5385101	4	69.02
15.12	TM	734		
15.22	T	28		
16.78	TM	287407	5	3.991
20.37	TM	10354		
22.93	T	1170466	6	8.335
27.64	TM	1207		
28.12	T	6176		
33.05	TM	136840	7	1.745

TOTAL 99.995 7

(Abb. 2-4), besteht die Schwierigkeit darin, die Retentionszeiten auf den verschiedenen Säulen so abzustimmen, daß sich die Peaks nicht gegenseitig stören, was durch die Einstellung der Säulenlängen, Temperaturen und der räumlichen Anordnung gelang. Die erforderliche Temperatur für die erste Trennsäule wurde im Säulenofen des Gaschromatographen erzeugt, wo auch die Ventile liegen. Die Oberseite des Säulenofens wurde mit Steinwolle isoliert und darauf die zweite Trennsäule angeordnet. Sie wurde mit einer Heizschlange aus Silikonschlauch umgeben, die vom 110°C heißem Glyzerin durchströmt wurde. Mit der Anordnung der gleichen Säule außerhalb des Gaschromatographen in einem thermostatisierten Glyzerinbad ließ sich nicht der erforderliche Trenneffekt erreichen. Die dritte Säule befand sich außerhalb des Gaschromatographen in einem Wasserbad, das bei zu hohen Raumtemperaturen noch eisgekühlt wurde. Die Auswertung erfolgte in einem elektronischen Integrator und Drucker (Hewlett-Packard Modell 3380A) mit folgenden Eichfaktoren: CO_2 : 2055; O_2 : 2387; N_2 : 2245; H_2O : 2800; C_4H_{10} : 1247; CO : 2234 10^{-8} Mol%/mV s.

Die Abgase wurden durch eine mit einer Fritte versehenen Waschflasche mit dest. Wasser geleitet. Bis zu einer Konzentration von ca. 5 g/l im Lösungsmittel (max. Löslichkeit 16,3 Gew%) wird MSA quantitativ abgeschieden. Die Titration erfolgt mit 0,1n NaOH gegen Phenolphthalein. Ein ml 0,1n NaOH entsprechen 4,9 mg MSA /2.12/. Als Ergebnis der Analyse sind schließlich die Molenbrüche aller sieben auftretenden Komponenten bekannt.

3. Auswertung der Versuche

Die Auswertung der Messungen soll die Daten zum Aufstellen eines kinetischen Modells $r^j = f(c_i, T)$ liefern. Hierzu sind die Meßergebnisse in drei Zielrichtungen zu bearbeiten:

- 1) Die gemessenen Konzentrationen am Reaktoreingang und Reaktorausgang sind dahingehend zu überprüfen, ob sie mit der Stöchiometrie vereinbar sind. Da infolge von Meßfehlern im allgemeinen Abweichungen vorliegen, sind diese vor einer Weiterverarbeitung der Meßwerte gegebenenfalls zu korrigieren (Abschnitt 3.1).
- 2) Mit einem geeigneten Reaktormodell müssen die Stoffänderungsgeschwindigkeiten $r_i = \sum_j \nu_{ij} r^j$ und die zugehörigen Konzentrationen errechnet werden (Abschnitt 3.2).
- 3) Es ist zu überprüfen, ob die erhaltenen Stoffänderungsgeschwindigkeiten r_i von Transportvorgängen im Katalysatorkorn beeinflusst sind. Dies kann mit Hilfe von a-priori-Kriterien abgeschätzt werden (Abschnitt 3.3).

3.1 Die Bilanzierung des Umsatzes komplexer Reaktionen

In der Regel liegen die Meßergebnisse als Molenbrüche x_{i0} und x_i (definiert durch Gl.(1)) am Reaktoreingang und

$$x_i = n_i / \sum_{i=1}^S n_i \quad (1)$$

Reaktorausgang vor. Diese Molenbrüche sind mit zufälligen, bei mangelhaften Analysen auch mit methodischen Meßfehlern behaftet. Es muß daher überprüft werden, ob die Stöchiometrie, d.h. das Gesetz der Erhaltung der Elemente, erfüllt ist. Ferner ist es zur Bestimmung des Reaktandenvolumens

und einer Konzentrationsänderung durch Verdünnung notwendig, die relative Molzahländerung δ (definiert durch Gl.(2))

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^S n_i}{\sum_{i=1}^S n_{i0}} \quad (2)$$

zu kennen. Da bereits sämtliche mathematische Beziehungen für die Stöchiometrie zwischen den einzelnen Spezies in der Element-Spezies-Matrix β_{hi} enthalten sind, kann δ einfach mit der Gl. (3) ermittelt werden.

$$\delta = \frac{\sum_{h=1}^E \sum_{i=1}^S x_{i0} \beta_{hi}}{\sum_{h=1}^E \sum_{i=1}^S x_i \beta_{hi}} \quad (3)$$

Die Summation über die Spezies A_i gibt für jedes Element an, in welchem Maß das betreffende Element auf die Spezies verteilt ist. Die zweite Summation über die Elemente h führt zu einem Maß für die Gesamtkonzentration der Elemente in den Spezies.

Die nicht meßbaren, aber rechentechnisch vorteilhaften Pseudomolenbrüche y_i (definiert durch Gl.(4))

$$y_i = n_i / \sum_{i=1}^S n_{i0} \quad (4)$$

lassen sich dann einfach nach Gl.(5) berechnen.

$$y_i = \delta x_i \quad (5)$$

Zwischen x_{i0} und x_i , insgesamt $2S$ Variablen, bestehen R_β Gleichungen /3.1/. Es müssen für eine Umsatzbilanzierung also mindestens $2S - R_\beta$ Konzentrationen bekannt sein, z.B. alle Eingangskonzentrationen und die Ablaufkonzentrationen der Schlüsselkomponenten. Die Ablaufkonzentrationen der Nichtschlüsselkomponenten können dann errechnet werden /3.2/. Werden auch Nichtschlüsselkomponenten erfaßt, so können die erhaltenen Informationen zur Fehlerabschätzung benutzt werden. Es sollten daher möglichst alle auftreten-

den Spezies bestimmt werden. Man erhält dann ein überbestimmtes Gleichungssystem, aus dem eine genauere Umsatzbestimmung möglich ist. Hierzu werden die folgenden Gleichungen verwendet. Aus der Definition für die intensive Reaktionslaufzahl X^j , Gl.(6) /3.1/,

$$X^j = \xi^j / \sum_{i=1}^S n_{i0} \quad \text{mit} \quad \xi^j = \Delta n_{ij} / \nu_{ij} \quad (6)$$

läßt sich mit der Molbilanz Gl.(7), /3.1/

$$n_i = n_{i0} + \sum_{j=1}^R \nu_{ij} \xi^j \quad (7)$$

sowie mit Gl.(2) und (5) die Gl.(8) herleiten

$$y_i = \delta x_i = x_{i0} + \sum_{j=1}^R \nu_{ij} X^j \quad (8)$$

mit

$$\delta = 1 + \sum_{i=1}^S \sum_{j=1}^R \nu_{ij} X^j \quad (9)$$

Wie man sieht, ist die Bilanz Gl.(8) in Pseudomolenbrüchen y_i formuliert linear, in den meßbaren Molenbrüchen x_i jedoch nichtlinear. Die zur Umsatzbilanzierung mindestens notwendige Anzahl von Reaktionen R ist die Zahl der Schlüsselreaktionen $R_v = S - R_\beta$ /3.1/. Bei der intuitiven Formulierung eines Satzes von Schlüsselreaktionen ist sowohl die Gefahr gegeben, daß Schlüsselreaktionen übersehen werden, als auch daß die gewählten Reaktionen linear abhängig sind. Es wird daher zur Ermittlung eines Satzes von Schlüsselreaktionen das folgende Verfahren vorgeschlagen, bei dem nur von der Element-Spezies-Matrix β ausgegangen wird.

Diese Matrix wird so partitioniert, daß im rechten Teil (β_2) die gewünschten Schlüsselkomponenten stehen, während im linken Teil (β_1) die Nichtschlüsselkomponenten angeordnet werden.

$$\begin{array}{ccccc} & \beta_1 & & \beta_2 & \\ & \text{Nichtschlüssel-} & & \text{Schlüssel-} & \\ & \text{komponenten} & & \text{komponenten} & \\ \left[\begin{array}{c|c} & \\ \hline & \end{array} \right] & & & & E \\ R_\beta & & & R_v & \end{array}$$

Die Schlüsselkomponenten sind richtig gewählt, wenn $R_{\beta 1} = R_\beta$ gilt, d.h. wenn die Nichtschlüsselkomponenten linear unabhängig sind. Die in Gl.(10) formulierte

$$[\beta_{hj}][v_{ij}] = [0] \quad (10)$$

Erhaltung der Elemente /3.1/ legt einen Teil des Inhaltes der stöchiometrischen Matrix v fest. Nach den Rechenregeln für Matrizen gilt Gl.(11).

$$[\beta_1][v_1] + [\beta_2][v_2] = [0] \quad (11)$$

Da es R_v Schlüsselreaktionen gibt, können R_β von S Zeilen der stöchiometrischen Matrix frei gewählt werden. Man besetzt den die Schlüsselkomponenten betreffenden Teil von v zweckmäßigerweise mit der Einheitsmatrix I nach Gl.(12).

$$[v_2] = [I] \quad (12)$$

Das hat zur Folge, daß die im folgenden bestimmten Schlüsselreaktionen die Bildungsreaktionen der Schlüsselkomponenten darstellen. Aus Gl.(10) folgt dann die Lösung nach Gl.(13) für den abhängigen Teil von v .

$$[v_1] = [\beta_1]^{-1}[-\beta_2] \quad (13)$$

Die stöchiometrische Matrix der Schlüsselkomponenten

hat dann die Form von Gl.(14), siehe Abb. 5-3

$$[v_{ij}] = \begin{bmatrix} [\beta_1]^{-1} [-\beta_2] \\ \dots\dots\dots \\ [I] \end{bmatrix} \quad (14)$$

Aus der Gl.(8) ergeben sich nach Gl.(15) einfach die Reaktionslaufzahlen X^j der Schlüsselreaktionen nach Gl.(15)

$$X^j = 6x_i - x_{i0} \quad \text{mit} \quad j = i = 1 \dots R \quad (15)$$

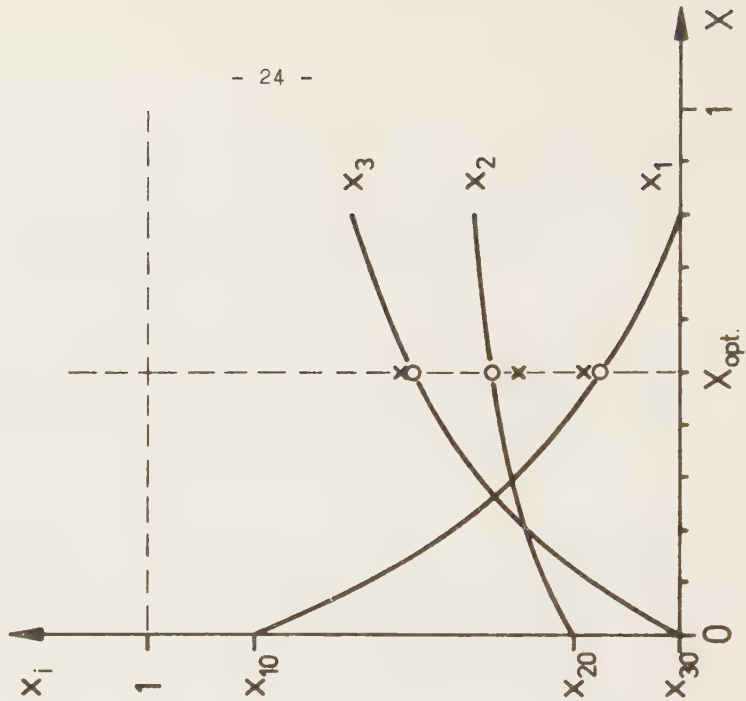
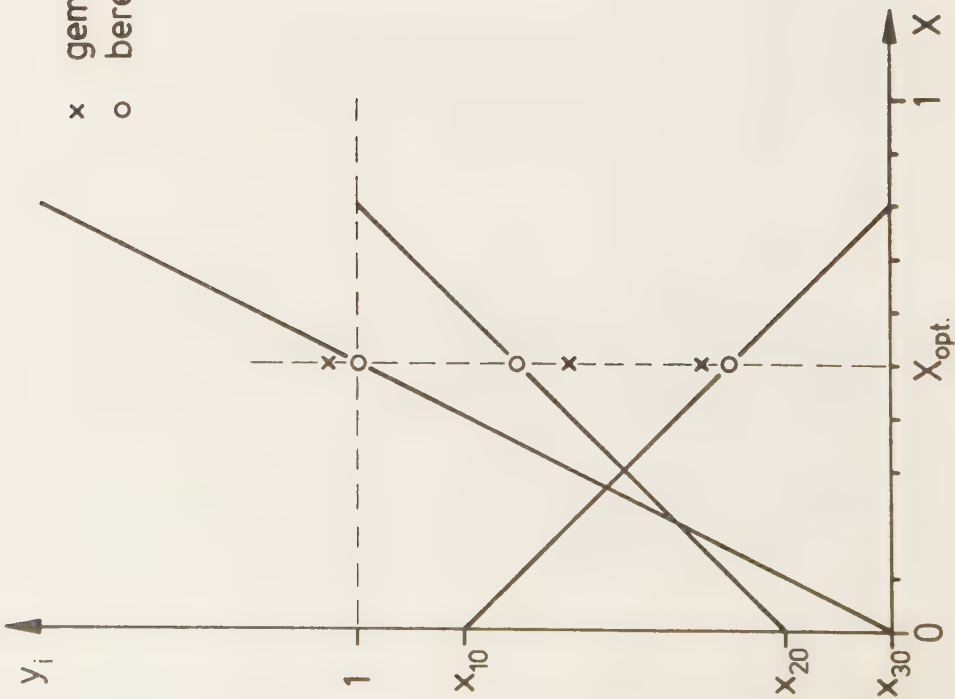
Wie bereits erwähnt, gestattet Gl.(15) die vollständige Umsatzbilanzierung, da die Molenbrüche der Nichtschlüsselkomponenten nach Gl.(8) und (9) berechnet werden können. Vergleicht man die so erhaltenen Molenbrüche $\hat{x}_i$ (berechnet) mit den experimentell bestimmten Molenbrüchen x_i , so wird man im allgemeinen Abweichungen infolge von Meßfehlern feststellen. Da diese Meßfehler alle Spezies betreffen, gilt es, die X^j mit $j = 1 \dots R_v$ in dem überbestimmten Gleichungssystem (8) mit $i = 1 \dots S$ so zu ermitteln, daß die Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Molenbrüchen minimal werden. Dies stellt ein nichtlineares Optimierungsproblem mit der Minimierungsvorschrift (16) dar.

$$\sum_{i=1}^S ((x_i - \hat{x}_i)/s_i)^2 \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (16)$$

In dieser Vorschrift ist zweckmäßigerweise eine Gewichtung mit s_i , der aus Wiederholungsmessungen ermittelten Standardabweichung der betreffenden Spezies, enthalten. Ungenau analysierte Komponenten gehen damit schwächer in die Bestimmung von $\underline{X}$ ein. Mit statistischen Methoden (Abschnitt 5.2) können die Vertrauensintervalle für die Parameter X^j und die Vertrauensintervalle für den Erwartungswert der abhängigen Variablen $\underline{x}$ bestimmt werden. Es zeigt sich, daß letztere in der Regel kleiner sind als die Standardabwei-

x gemessen
o berechnet

Abb. 3-2 Bestimmung der Reaktions-
laufzahl einer einfachen Reaktion
 $A_1 \longrightarrow A_2 + 2 A_3$



[illegible]

STATISTISCHE BEURTEILUNG	ERGEBNIS DES PARAMETERANPASSUNG	PARAMETER
1. VER SUCHS PUNKT	6 VER SUCHS PUNKT	3. VARIABLE
2. TABELLENWERT $T(32)$	1.60000	2.79888
3. LACK - OF - FIT - TEST	WENN $F(3, 35)$ IST DAS MODELL ADEQUAT	

INDIVIDUELLE NUMMER	VERTRAUENSINTERVALLE	SCHAEFERTZUNGS INTERVALLE	DERIVIERTE PARAMETER	DIFFERENZ IN %
1	0.123454E-01	0.123456E-01	0.000000E+00	1.373270
2	0.123454E-01	0.123456E-01	0.000000E+00	1.373270
3	0.123454E-01	0.123456E-01	0.000000E+00	1.373270

[illegible][illegible][illegible]

Abb. 3-1 Bilanzierung der Maßwerte: In der oberen Reihe sind gemessene und berechnete Molenbrüche ausgedruckt, es folgt die statistische Beurteilung der Reaktionslaufzahlen 1 - 3 und der berechneten Molenbrüche. Rechts unten zum Vergleich die Standardabweichung in Prozent.

chungen der betreffenden Komponenten und damit eine Präzisierung der Meßergebnisse erreicht worden ist.

Voraussetzung ist, daß das mathematische Modell adäquat ist, was bei der Bilanzierung gegeben ist, und daß keine methodischen Meßfehler (z.B. falsche Eichfaktoren bei der gaschromatographischen Analyse), sondern nur statistisch verteilte Meßfehler vorliegen. Die Durchführung der in diesem Abschnitt beschriebenen Rechenvorgänge erfolgt mit einem Rechenprogramm, das in Abschnitt 5.3 beschrieben wird. In Abb. 3-1 ist ein Rechnerausdruck gezeigt, an dem die obigen Aussagen nachgeprüft werden können.

Zur Illustration des Optimierungsproblems dient die Abb. 3-2. In diesem Beispiel mit einer einfachen Reaktion soll die Reaktionslaufzahl X so bestimmt werden, daß die Abweichung zwischen dem gemessenen Molenbruch (x) und dem berechneten Molenbruch (o) minimal ist. Wie man sieht, ergibt die Darstellung in y_i ein lineares Problem, während es in x_i nichtlinear ist. Bei komplexen Reaktionen mit R_v Reaktionslaufzahlen und S Komponenten ergeben sich einander durchdringende, gekrümmte Flächen, auf denen die Meßpunkte verteilt sind.

3.2 Modellierung des Differential-Kreislaufreaktors

Als Ergebnis der Umsatzbilanzierung im Abschnitt 3.1 liegen die Molenbrüche von Reaktorzulauf und -ablauf vor. Mit Hilfe eines mathematischen Modells, das die Vorgänge im Reaktor hinreichend genau wiedergibt, müssen daraus die Stoffänderungsgeschwindigkeiten r_i bei einer bestimmten Reaktandenzusammensetzung y_i ermittelt werden. Da der Reaktionsteil näherungsweise isotherm arbeitet, muß nur die Materialbilanz berücksichtigt werden. In der apparativen Gestaltung ist ein Eingriff in die Rückführung vorgesehen, der in der Bilanzierung ebenfalls zu berücksichtigen ist.

3.2.1 Materialbilanz bei unveränderter Rückführung

Anhand des schematischen Fließbildes Abb. 3-3 der in Abschnitt 2 beschriebenen Versuchsanordnung lassen sich bei unveränderter Rückführung folgende Bilanzen für die Komponente A_i herleiten /3.3/ ($F = F_0 \sum y_i$):

Zulauf: $y_{i0} F_0$

Ablauf: $y_i F_0$

Rückführung: $\varphi y_i F_0$

Mischpunkt: $y_{im} F_m = y_{i0} F_0 + \varphi y_i F_0$ (17)

Differentialreaktor: $y_{im} F_m + W r_i = (\varphi + 1) y_i F_0$ (18)

Gl.(17) in Gl.(18): $W r_i = \cancel{\varphi y_i F_0} + y_i F_0 - y_{i0} F_0 - \cancel{\varphi y_i F_0}$ (19)

Auswertgleichung: $r_i = (y_i - y_{i0}) F_0 / W$ (20)

Wie man anhand der einfachen Auswertgleichung (20) sieht, ist diese unabhängig von dem Kreislaufverhältnis φ , aber die Gültigkeit von Gl.(20) hängt davon ab, ob der Reaktor tatsächlich nach Gl.(18) näherungsweise differentiell arbeitet, d.h. daß die Näherung Gl.(21) erfüllt ist.

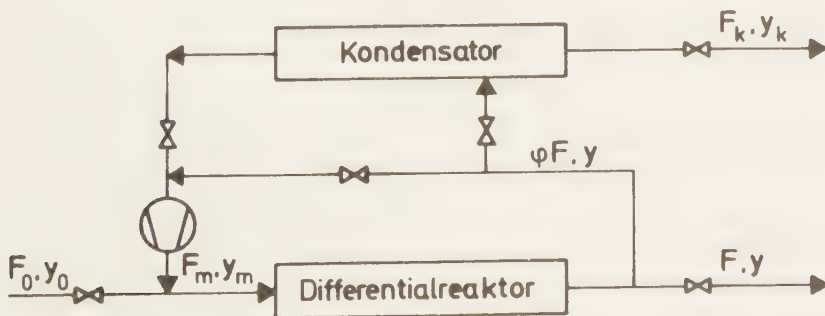


Abb. 3-3 Fließbild Differential-Kreislaufreaktor

$$\int_{y_{im}}^{y_i} dy/r \approx (y_{im} - y_i)/r \quad (21)$$

Der Grad der Näherung läßt sich dann allerdings durch das Kreislaufverhältnis φ beeinflussen.

3.2.2 Wirkungsweise und zugänglicher Konzentrationsbereich im Differential-Kreislaufreaktor

Die Stellung des Differential-Kreislaufreaktors zwischen dem Rohrreaktor und dem kontinuierlich durchströmten Rührkesselreaktor soll anhand einer Reaktion 1. Ordnung veranschaulicht werden. Es gelten die Gleichungen (22) - (24), wobei Gl.(23) analog zu Gl.(17) - (19) hergeleitet werden kann, indem Gl.(18) durch die integrierte Rohrreaktorbilanz $(\varphi + 1)y_i F_o = y_{im} F_m \exp(-DaI/(\varphi + 1))$ ersetzt wird.

$$\text{Rohrreaktor:} \quad \frac{c}{c_o} = e^{-DaI} \quad (22)$$

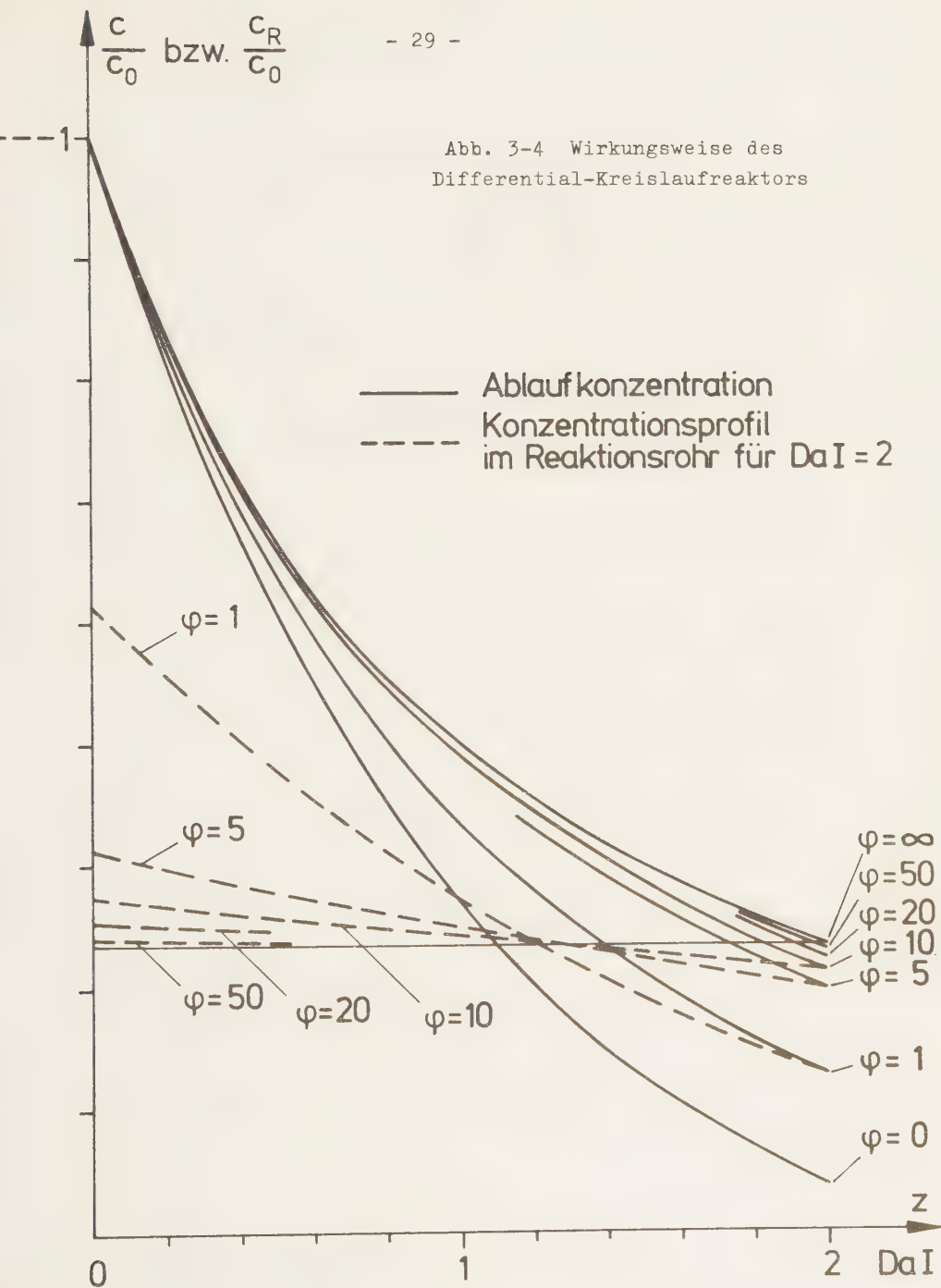
$$\text{Differential-Kreislaufreaktor:} \quad \frac{c}{c_o} = \frac{e^{-DaI/(1+\varphi)}}{1+\varphi(1-e^{-DaI/(1+\varphi)})} \quad (23)$$

$$\text{Rührkesselreaktor:} \quad \frac{c}{c_o} = \frac{1}{1 + DaI} \quad (24)$$

In Abb. 3-4 ist $c/c_o = f(DaI)$, die Ablaufkonzentration für den Differential-Kreislaufreaktor nach Gl.(23) dargestellt (durchgezogene Linie). Wie man sieht, geht das Umsatzverhalten für $\varphi \rightarrow \infty$ in das eines Rührkesselreaktors über. Im unteren Teil von Abb. 3-4 (gestrichelte Linie) sind die Konzentrationsverläufe für ein festes $DaI = 2,0$ im Rohr des Differential-Kreislaufreaktors nach Gl.(25) dargestellt, ebenfalls mit dem Kreislaufverhältnis φ als Parameter.

$$c_R/c_o = (1+\varphi(c/c_o))e^{-DaI/(1+\varphi)}/(1+\varphi) \quad (25)$$

Abb. 3-4 Wirkungsweise des
Differential-Kreislaufreaktors



Wie man sieht, gleicht sich das Konzentrationsprofil bereits für $\psi = 5$ sehr gut der in Gl.(18) angenommenen Geraden an. Die zur Berechnung von r_i verwendete Differenz $c_i - c_{i0}$ ist zwar größer als beim idealen Rührkessel, wird aber dadurch ausgeglichen, daß dieses r_i dem arithmetischen Mittel $(c_{im} + c_i)/2$ als zugehörige Konzentration zugeordnet wird, welches ebenfalls etwas größer ist als c_i beim idealen Rührkessel. Die zur Auswertung benutzte Differenz $c_i - c_{i0}$ ist wesentlich größer als die Konzentrationsdifferenz im eigentlichen Reaktor $c_i - c_{im}$. Man erkennt daran die Wirkungsweise des Differential-Kreislaufreaktors als "Konzentrationsverstärker" /3.4/.

Die zur ermittelten Stoffänderungsgeschwindigkeit r_i zugehörigen Konzentrationen $(y_{im} + y_i)/2$ nehmen dabei einen durch die Kinetik und die Katalysatormasse bestimmten Wert an. Diese Konzentrationen können bei nicht im Zulauf vorhandenen Komponenten durch eine Änderung der Zulaufzusammensetzung nur nach oben beeinflusst werden. Wollte man sie erniedrigen, müßten "negative" Konzentrationen in den Zulauf gegeben werden. Dies ist experimentell nicht möglich, aber für die kinetische Analyse erwünscht. Unter kinetischen Gesichtspunkten ist anzustreben, unter Konzentrationsverhältnissen mit $y_i \rightarrow 0$ für bestimmte Spezies die r_i zu bestimmen (siehe Abschnitt 4.1). Dies wird experimentell angenähert, indem die betreffenden Stoffe in der Rückführung durch einen Trennprozeß entfernt werden.

3.2.3 Materialbilanz bei Eingriffen in die Rückführung

Ausgehend von den obigen Überlegungen ist in der Rückführung des Differential-Kreislaufreaktors ein wahlweise zuschaltbarer Kondensator vorgesehen. Die Materialbilanzen lauten dann:

Zulauf:	$y_{io} F_o$	
Ablauf:	$y_i F$	
Rückführung:	$\varphi y_i F - y_{ik} F_k$	
Mischpunkt:	$y_{im} F_m = y_{io} F_o + \varphi y_i F - y_{ik} F_k$	(26)
Differentialreaktor:	$y_{im} F_m + W r_i = (\varphi + 1) y_i F$	(27)
Gl.(26) in Gl.(27):	$W r_i = \cancel{\varphi y_i F} + y_i F - y_{io} F_o - \cancel{\varphi y_i F} + y_{ik} F_k$	(28)
Ergebnis:	$r_i = (y_i F + y_{ik} F_k - y_{io} F_o) / W$	(29)

Der Einfachheit halber kann die aus dem Kreislauf entfernte Menge $y_{ik} F_k$ auch vom Zulauf subtrahiert werden, das Ergebnis Gl.(29) bleibt hiervon unberührt. Formal kann der Abzug von $y_{ik} F_k$ dann als Zudosierung "negativer Konzentrationen" angesehen werden.

Die Größen y_{ik} und F_k konnten experimentell nicht ermittelt werden, da die hauptsächlich an den Kühlschlangen befindliche Kondensatmenge quantitativ nicht bestimmt werden konnte. Eine rechnerische Ermittlung dieser Größen unter Annahme der Gleichgewichtseinstellung im Kondensator ist sehr unzuverlässig, da der Wirkungsgrad je nach herrschenden Konzentrationen 85 - 95% beträgt. Die Bildungsgeschwindigkeit von MSA kann nicht einfach aus den Versuchen ohne Kondensation übernommen werden, da unter Kondensation die Totaloxidation von MSA nur den unkondensierten Rest an MSA betrifft.

Die Ermittlung der gesuchten Größen ist daher durch Berechnung mit Hilfe der Massenbilanz aus den in der Gasphase gemessenen Molenbrüchen noch am genauesten möglich. Hierzu wird auch bei Versuchen mit Kondensation zur Auswertung die Gl.(20) herangezogen.

$$r_i = (y_i - y_{io}') F_o / W \quad (20a)$$

Für die Zulaufmolenbrüche y_{i0}' gilt jetzt jedoch statt der tatsächlichen Zulaufmolenbrüche y_{i0} der Ausdruck (30).

$$y_{i0}' = y_{i0} - y_{ik} \frac{F_k}{F_0} - y_1 (F - F_0) / F_0 \quad (30)$$

Für nicht kondensierende Stoffe ist $y_{ik} = 0$. Der letzte Summand in Gl.(30) kann vernachlässigt werden, da die Näherung (31) wegen der geringen Kondensatmenge als erfüllt angesehen werden kann.

$$F = F_0 \sum_i y_1 - F_k \sum_i y_{ik} \approx F_0 \quad (31)$$

Für nicht kondensierende Stoffe kann daher $y_{i0}' = y_{i0}$ eingesetzt werden. Für kondensierende Stoffe werden dagegen die Zulaufmolenbrüche y_{i0}' aus der Massenbilanz (32) bei

$$y_{i0}' = x_1 - \sum_{j=1}^R y_{ij} x_j^j \quad (32)$$

der iterativen Ermittlung der Reaktionslaufzahlen nach Gl.(16) bestimmt. Die Startwerte hierzu werden aus den Versuchen ohne Kondensation nach Gl.(33) abgeschätzt.

$$y_{i0}' = x_1 (\text{mit Kondensation}) - x_1 (\text{ohne Kondensation}) \quad (33)$$

Es ergeben sich dann negative Zulaufmolenbrüche für die aus dem Kreislauf entfernten Stoffe. Da die relative Molzahländerung δ aus der Summe der Pseudomolenbrüche y_1 im Ablauf bestimmt wird, wird auch die geringfügig verlängerte Verweilzeit im Reaktor näherungsweise richtig wiedergegeben.

3.3 Einfluß von Stoff- und Wärmetransport

Durch die Transportvorgänge von Masse und Energie an das und in dem Katalysatorkorn können kinetische Daten bekanntlich verfälscht werden /3.5/. Nach den Vorversuchen wurde daher mit Hilfe von a-priori-Kriterien abgeschätzt, ob die Versuchsbedingungen so eingestellt sind, daß Verfälschungen ausgeschlossen werden können. Das Zusammenwirken von Transportvorgängen mit chemischen Reaktionen im Katalysatorkorn wird in Abschnitt 6 ausführlich behandelt.

Gemessene Werte bei "Versuchspunkt 4":

r_i	$8,04 \cdot 10^{-4}$	kmol/s m^3	(Butan)
c_{ib}	$5,78 \cdot 10^{-4}$	kmol/m^3	(Butan)
$\bar{d}_p$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	m	
T_b	749,0	K	

3.3.1 Filmdiffusion

Bei dem Kriterium nach Mears /3.6/ muß die Bedingung (34) für eine Reaktion n-ter Ordnung erfüllt sein, damit der Wirkungsgrad des Katalysatorkorns im Falle von Filmdiffusionsbehinderung nicht unter 95% liegt.

$$r_i \bar{d}_p / 2 c_{ib} k_i < 0,15n \quad (34)$$

Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten k_i nach /3.7/ /3.8/:

$$\text{Sh Re}^{-1} \text{Sc}^{-0,33} = j_D = 0,357 / \epsilon_b \text{Re}^{0,359}$$

$$Re = G d_p / \mu = 582$$

$$Sc = \mu / D g = 1,54$$

$$Sh = k_i d_p / D = 57,6$$

$$D = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\mu = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m s}$$

$$g = 0,49 \text{ kg/m}^3$$

$$\epsilon_b = 0,423$$

$$G = 19,8 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$$

$$j_D = 8,58 \cdot 10^{-2}$$

$$k_i = 2,59 \text{ m/s}$$

Damit errechnet sich die linke Seite von Ungleichung (34) zu $2,68 \cdot 10^{-4}$.

3.3.2 Porendiffusion

Nach Weisz /3.9/ liegt die Konzentrationsdifferenz innerhalb eines Katalysatorkorns unter 5%, wenn die Bedingung (35) für die Reaktionsordnung n erfüllt ist.

$$\begin{array}{ll} < 6,0 & n = 0 \\ r_i d_p^2 / 4 c_{ib} D_e < 0,6 & n = 1 \\ < 0,3 & n = 2 \end{array} \quad (35)$$

Mit $D_e = (\epsilon/\tau) D = 0,1 D$ beläuft sich das Quadrat des Thiele-Moduls, die linke Seite von Ungleichung (35), auf 0,076. Bei einer Reaktion 1. Ordnung wäre ab ca. $d_p = 4 \text{ mm}$ mit einer Porendiffusionshemmung zu rechnen.

3.3.3 Wärmeübergang

Bei einer Temperaturdifferenz im Film unterscheidet sich die Reaktionsgeschwindigkeit um weniger als 5% vom isothermen Fall, wenn die Bedingung (36) nach Mears /3.10/ erfüllt ist.

$$\Delta H_R r d_p / 2 T_b h < 0,15 R T_b / E \quad (36)$$

Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten h nach /3.7/
/3.8/:

$$Nu Re^{-1} Pr^{-0,33} = j_H = 1,37 j_D$$

$$Re = G d_p / \mu = 582$$

$$Pr = c_p \mu / \lambda = 0,698$$

$$Nu = h d_p / \lambda = 60,76$$

$$\Delta H_R = 2,66 \cdot 10^6 \text{ kJ/kmol} \quad (\text{Verbrennungswärme Butan})$$

$$\lambda = 5,50 \cdot 10^{-5} \text{ kJ/m s K} \quad c_p = 1,13 \text{ kJ/kg K}$$

$$j_H = 1,17 \cdot 10^{-1} - \quad h = 3,34 \text{ kJ/s m}^2 \text{K}$$

Mit diesen Werten ergibt sich für die linke Seite von Ungleichung (36) zu $4,27 \cdot 10^{-4}$, während die rechte Seite Werte von $2,2 \dots 4,9 \cdot 10^{-3}$ annimmt, wenn man Aktivierungsenergien von $E/R = 0,5 \dots 2,0 \cdot 10^4 \text{ K}$ ansetzt.

3.3.4 Wärmeleitung

Die Reaktionsgeschwindigkeit unterscheidet sich bei einem Temperaturgradienten im Korn um nicht mehr als 5% vom isothermen Fall, wenn nach Andersen /3.11/ die Bedingung (37) erfüllt wird.

$$\Delta H_R r d_p^2 / 4 \lambda_p T_b < R T_b / E \quad (37)$$

$$\lambda_p = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ kJ/m s K}$$

Die linke Seite von Ungleichung (37) beläuft sich auf $5,7 \cdot 10^{-3}$, während sich die rechte Seite im Bereich von $0,15 \dots 0,037$ bewegt.

In allen vier Fällen werden die Bedingungen mit deutlichem Abstand erfüllt, so daß an Hand der obigen Kriterien keine Verfälschung der kinetischen Parameter zu erwarten ist. Bei einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch höhere Temperaturen würde sich die Porendiffusion zuerst auswirken. Dies ist aber auch an der oberen Grenze des untersuchten Temperaturbereichs noch nicht der Fall, wie in einer ausführlichen Rechnung in Abschnitt 6.5 gezeigt wird.

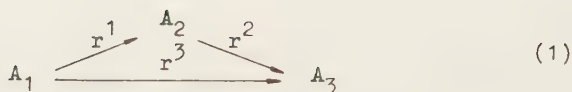
4. Die kinetische Modellierung der Butanoxidation

Die Modellierung komplexer Reaktionen ist auf zwei Ebenen zu betrachten: Einmal ist zu untersuchen, wie die beobachtbaren Stoffänderungsgeschwindigkeiten r_i in die kinetisch ablaufenden Reaktionen r^j aufgeteilt werden können, zum anderen sind die einzelnen Reaktionen selbst zu beschreiben. Anzustreben ist eine Entkoppelung dieser beiden Ebenen, um die einzelnen Reaktionen separat nach den Methoden für kinetisch einfache Reaktionen modellieren zu können. Es wird zunächst untersucht (Abschnitt 4.1), ob dies möglich ist, oder ob eine simultane Modellierung in beiden Ebenen vorgenommen werden muß. In die Beschreibung des Gesamtablaufes gehen dann die Modellvorstellungen für einfache Reaktionen (Abschnitt 4.2) sowie für den Mechanismus (Abschnitt 4.3) ein, woraus schließlich ein Gesamtmodell (Abschnitt 4.4) aufgebaut werden kann. Außerdem ist noch das Zeitverhalten des Katalysators zu beachten (Abschnitt 4.6). Schließlich wird noch eine Übersicht der bisher über die Butanoxidation erschienenen Arbeiten gegeben.

4.1 Die Analyse von komplexen, redundanten Reaktionssystemen

Komplexe Reaktionen werden unter anderem in die Typen Folge- und Parallelreaktionen unterteilt. Wenn diese Typen nicht in reiner Form, sondern gleichzeitig in einem Reaktionsschema auftreten, entsteht das Problem der Redundanz, d.h. es können Komponenten auf mehreren Reaktionswegen gebildet werden. Der einfachste Fall ist im Reaktionsschema (1), dem sogenannten Dreiecksschema gegeben, wo A_3 sowohl über r^2 als auch über r^3 gebildet werden kann.

Zahlreiche wichtige industrielle Reaktionen werden durch



das Dreiecksschema beschrieben, z.B. partielle Oxidationen von Kohlenwasserstoffen (A_1) zu dem gewünschten Oxidationsprodukt (A_2) und zu den Produkten der Totaloxidation (A_3) /4.1/. Aus den Stoffänderungsgeschwindigkeiten $r_i = \sum_{j=1}^R v_{ij} r^j$ sollen die eigentlich interessierenden Reaktionsgeschwindigkeiten r^j bestimmt werden. Da in einem redundanten Reaktionsschema der Rang der stöchiometrischen Matrix R_v stets kleiner ist als die Zahl der Reaktionen R , können aus S gemessenen Stoffänderungsgeschwindigkeiten maximal R_v Reaktionsgeschwindigkeiten eindeutig bestimmt werden. Diese R_v Schlüsselreaktionen sind zwar zur Umsatzbilanzierung geeignet (siehe Abschnitt 3.1), können aber in der Regel das kinetische Verhalten nicht beschreiben. Da also das redundante Reaktionsschema nicht nach den R ablaufenden Reaktionen auflösbar ist, sind zusätzliche Informationen, d.h. $R - R_v$ Gleichungen notwendig. Die hierzu gebräuchlichen Methoden sind in den nächsten Abschnitten dargestellt.

4.1.1 Separate Reaktion des Zwischenprodukts

Durch den Einsatz von reinem A_2 als Ausgangsstoff liegt r^2 als einfache Reaktion vor. Diese Methode hat den Nachteil, daß die Untersuchung bei Konzentrationsverhältnissen durchgeführt wird, die nicht dem zu beschreibenden Gesamtprozeß entsprechen. Dies ist bei homogenen Reaktionen meist bedeutungslos, aber bei heterogen-katalytischen Reaktionen können dadurch Fehler entstehen. Es entfällt z.B. die Reaktionshemmung durch adsorbiertes A_1 oder eine Beeinflussung des Oxidationszustandes des Katalysators durch diese Komponente. Es müssen dann Wiederholungsmessungen unter den angestrebten Bedingungen durchgeführt werden, um dies zu überprüfen.

Lyubarskii et al. /4.2/ modelliert z.B. die zahlreichen Reaktionen von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid in folgender Weise: Es wird zunächst nur das Zwischenprodukt MSA eingesetzt und für die Verbrauchsgeschwindigkeit werden die Parameter eines Potenzgesetzes bestimmt. Dann wird der Versuch unter gleichzeitiger Anwesenheit von o-Xylol wiederholt und der bestehende Potenzansatz wird um einen Adsorptionsterm für o-Xylol erweitert. Dabei wird angenommen, daß das aus o-Xylol gebildete MSA vernachlässigt werden kann. Im nächsten Schritt wird reines Phthalsäureanhydrid eingesetzt, das sowohl direkt als auch über MSA total oxidiert wird. Der Verbrauch an Phthalsäureanhydrid wird als Parallelreaktion modelliert, indem die Folgereaktion von MSA vernachlässigt wird. Analog wird das Reaktionsschema beim Einsatz von Toluylaldehyd durch die Vernachlässigung der Folgereaktionen auf ein Parallelschema reduziert. Die Vernachlässigungen werden dadurch gerechtfertigt, daß die jeweils separat untersuchten Folgereaktionen ca. 0,1 - 0,2 mal langsamer ablaufen als die Parallelreaktionen. In anderen kinetischen Untersuchungen wird dies nicht einmal untersucht, sondern die Folgereaktionen werden einfach als "nicht beobachtet" dargestellt /4.3/.

Wie man sieht, können bei dieser Vorgehensweise die realen Bedingungen nur teilweise berücksichtigt werden. Die Revision von bereits modellierten Teilschritten erscheint zum Teil willkürlich.

4.1.2 Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten

Für $X \longrightarrow O$ reduziert sich das Dreiecksschema (1) auf die Parallelreaktionen mit $r_2 = r^1$ und $r_3 = r^3$. Da mit $X \longrightarrow O$ auch c_2 und c_3 gegen Null gehen, entstehen analytische Pro-

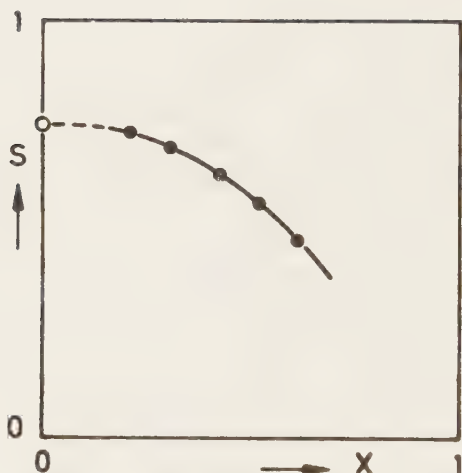


Abb. 4-1 Bestimmung von r^1/r^3 bei $X \rightarrow 0$

bleme. In der Praxis wird oft die Selektivität $S = r_2/r_3$ gegen den Umsatz X aufgetragen (Abb. 4-1); aus der Extrapolation $X \rightarrow 0$ ergibt sich nach Gl.(2) das Verhältnis

$$r^1/r^3 = S/(1 - S) \quad (2)$$

der Reaktionsgeschwindigkeiten, womit die gesuchte zusätzliche Beziehung vorliegt. Diese Methode wird z.B. von Adams /4.4/ zur Beschreibung der Ethylenoxidation verwendet. Die Zuverlässigkeit der Methode hängt von der Sicherheit der Extrapolation in Abb. 4-1 ab. Allgemein kann bei der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten meist kein Satz von präzisen und konsistenten Geschwindigkeitskonstanten erhalten werden, da die Bestimmung der r^j aus der Anfangssteigung sehr sensitiv auf Fehler in der Bestimmung der c_j und der Verweilzeit reagiert. Die Konzentrationsverhältnisse bei $X \rightarrow 0$ sind ebenfalls untypisch für den Gesamtprozeß.

4.1.3 Untersuchung im gewünschten Konzentrationsbereich

Die beiden obigen Methoden verwenden extreme Anfangskonzentrationen von A_2 : $x_{20} = 1$ und $x_{20} = 0$. Anzustreben sind jedoch Messungen in einem mittleren, dem technischen Prozeß entsprechenden Konzentrationsbereich. Dabei soll jedoch das gesamte Reaktionsschema berücksichtigt werden, denn sonst gelangen zwar Anpassungen an einzelne $c - t$ - Kurven bzw. von $r_i = f(c_i)$, die genau so gut fitten wie die wahren kinetischen Parameter, aber bei veränderten Anfangskonzentrationen das Geschehen nicht zutreffend wiedergeben. Es stellt sich daher die Frage, ob eine eindeutige Zuordnung der r_i zu den r^j unter den gewünschten Konzentrationsverhältnissen möglich ist, und bei welchen Konzentrationen die kinetischen Daten dann zu bestimmen sind. Dieses Problem haben Wei und Prater /4.5/ grundsätzlich behandelt. Die als "Wei - Prater - Analyse" bezeichnete Methode soll hier auf das Dreiecksschema (1) angewendet werden.

Die realen Spezies A_i werden dabei durch Pseudospezies B_i ersetzt, und zwar in der Art, daß diese Pseudokomponenten sich gegenseitig nicht kinetisch beeinflussen. Damit wird eine Entkoppelung der Stoffänderungsgeschwindigkeitsgleichungen erreicht, so daß die im Selektivitätsdiagramm normalerweise gekrümmten Reaktionspfade zu Geraden degenerieren. Alle 3 Reaktionen im Dreiecksschema (1) seien als 1. Ordnung bezüglich der jeweiligen Ausgangsstoffe angenommen. In Matrixschreibweise kann dann der Zusammenhang zwischen dem Stoffänderungsgeschwindigkeitsvektor $\underline{r}$ und dem Konzentrationsvektor $\underline{c}$ durch Gl.(3) dargestellt werden.

$$\begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(k_1+k_3) & 0 & 0 \\ +(k_1) & -(k_2) & 0 \\ +(k_3) & +(k_2) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Zur Matrix K mit den Elementen $\Sigma v_{ij} k_j$ werden die Eigenvektoren E bestimmt.

$$K E = - \lambda E \quad (4)$$

Mit den Eigenwerten

$$\lambda_1 = -(k_1 + k_3) \quad \lambda_2 = -k_2 \quad \lambda_3 = 0$$

ergeben sich diese z.B. zu

$$E_1 = \begin{bmatrix} (k_1 - k_2 + k_3)/(k_3 - k_2) \\ (-k_1)/(k_3 - k_2) \\ -1 \end{bmatrix} \quad E_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ +1 \\ -1 \end{bmatrix} \quad E_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Der Zusammenhang zwischen den Originalkomponenten c und dem Pseudokomponenten b ist durch Gl.(5) gegeben,

$$b = E^{-1} c \quad (5)$$

wobei E die Matrix der Eigenvektoren ist. Die charakteristischen Reaktionsgemischzusammensetzungen, bei denen sich im Selektivitätsdiagramm gerade Reaktionspfade ergeben, werden durch Addition von E_3 zu E_1 bzw. E_2 erhalten:

$$c_{E_1}(0) = \begin{bmatrix} (k_1 - k_2 + k_3)/(k_3 - k_2) \\ (-k_1)/(k_3 - k_2) \\ 0 \end{bmatrix} \quad c_{E_2}(0) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Der Wert von $c_{E_2}(0)$ zeigt, daß der zu E_2 gehörige gerade Reaktionspfad $\overline{A_3 A_2}$ auf der Seitenlinie $\overline{A_3 A_2}$ im Selektivitätsdiagramm liegt, was analog zur Methode mit dem Einsatz von reinem A_2 als Ausgangsstoff zu erwarten ist (siehe Abb. 4-2). Der Fußpunkt des anderen geraden Reaktionspfades ist durch die ersten beiden Elemente von $c_{E_1}(0)$ ge-

geben. Er liegt dann innerhalb des Selektivitätsdiagramms, wenn alle Elemente von $c_{E_1}(0)$ innerhalb des Intervalls $(0, 1)$ liegen. Dies ist erfüllt, wenn $k_1 + k_3 \leq k_2$ gilt, d.h. wenn die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Parallelreaktionen kleiner sind als die der Folgereaktion. Andernfalls liegt der Reaktionspfad außerhalb des Selektivitätsdiagramms ("negative" Konzentration an A_2 , Molenbruch von A_1 größer 1). Die Forderung $k_1 + k_3 \leq k_2$ bedeutet bei $k_3 = 0$, daß im optimalen Fall von $k_1 = k_2$ ein maximaler Bildungsgrad von 25% an A_2 bei 50% Umsatz von A_1 zu erreichen wäre.

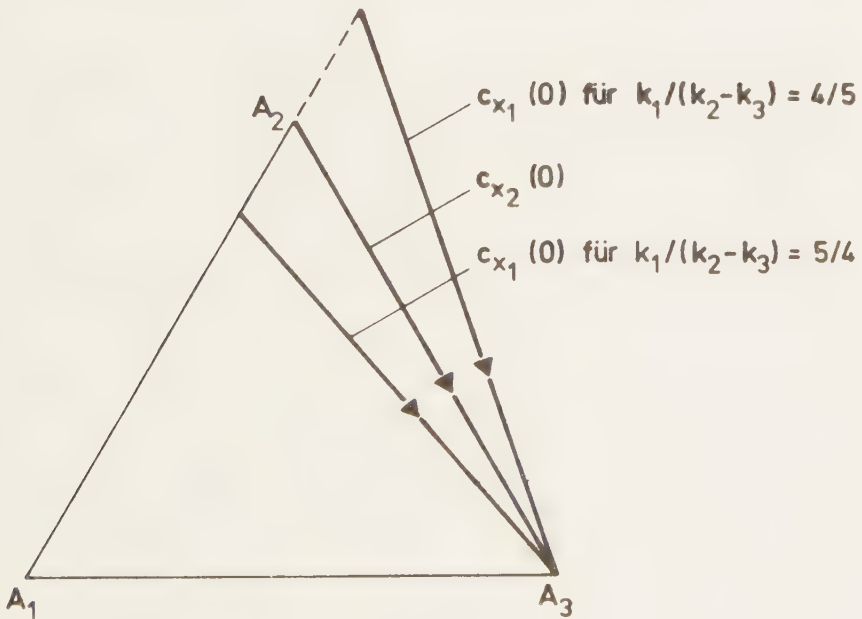


Abb. 4-2 Reaktionswege der Pseudokomponenten im Selektivitätsdiagramm

Eine derart schlechte Selektivität ist für technische Reaktionen im allgemeinen unwirtschaftlich. Auch die Oxidation von Butan liegt außerhalb dieses Bereichs. Eine entkoppelte Behandlung der einzelnen Reaktionen ist daher nicht möglich. Sieht man von speziellen Methoden wie den Einsatz von radioaktiven Tracern ab, muß die Modellierung für das ganze Reaktionssystem simultan erfolgen. Dies hat zur Folge, daß die Vielfalt der Modelle sowie die Zahl der simultan zu bestimmenden Parameter erheblich vergrößert wird. Die so erhaltenen Parameter sind dann miteinander stärker korreliert und, insbesondere für die Folgereaktionen mit geringen Umsätzen, weniger präzise.

4.2 Modelle einfacher heterogen-katalytischer Reaktionen

Für den vorliegenden Fall irreversibler Reaktionen von Kohlenwasserstoffen (A_1) mit Sauerstoff (A_2) zu Oxidationsprodukten (A_3 und A_4) existieren eine Reihe von Modellvorstellungen. Sie werden im Folgenden für irreversible Reaktionen kurz charakterisiert, um das Instrumentarium des Modellbaus zusammenzustellen.

4.2.1 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus /4.6/

Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt besteht in der Oberflächenreaktion zweier an zwei aktiven Zentren adsorbierter Moleküle A_1 und A_2 . Der Adsorptionsvorgang befindet sich im Gleichgewichtszustand.

$$r = k \theta_1 \theta_2$$

$$\text{mit } \theta_i = \frac{b_i p_i \theta_0}{1 + \sum b_i p_i} \quad \theta_0 = 1 / (1 + \sum b_i p_i)$$

$$r = k \frac{b_1 p_1 b_2 p_2}{(1 + \sum b_i p_i)^2}$$

4.2.2 Eley-Rideal-Mechanismus /4.7/

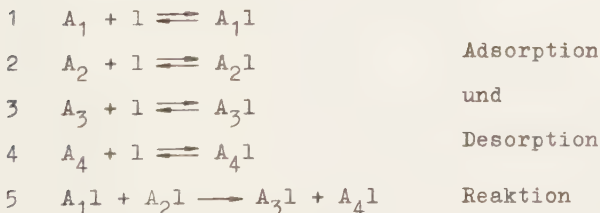
Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt besteht aus der Reaktion eines an einem aktiven Zentrum adsorbierten Moleküls (A_2) mit einem Molekül aus der Gasphase (A_1).

$$r = k \theta_2 p_1$$

$$r = k b_2 p_2 p_1 / (1 + \sum b_i p_i)$$

4.2.3 Hougen-Watson-Mechanismus /4.8/

a) Die Adsorption eines Moleküls (A_1) ist geschwindigkeitsbestimmend. Für die vorliegende irreversible Reaktion ist die übliche Herleitung unter Annahme des Gleichgewichtszustandes für die Reaktion nicht anwendbar. Es laufen folgende Vorgänge ab:



Mit den Geschwindigkeiten

$$r_1 = k_{a1} p_1 \theta_0 - k_{d1} \theta_1 > 0$$

$$r_2 = k_{a2} p_2 \theta_0 - k_{d2} \theta_2 = 0$$

$$r_3 = k_{a3} p_3 \theta_0 - k_{d3} \theta_3 = 0$$

$$r_4 = k_{a4} p_4 \theta_0 - k_{d4} \theta_4 = 0$$

und irreversibler Reaktion an einem Zentrum

$$r_5 = k_r \theta_1 > 0$$

Im Gegensatz zu reversiblen Reaktionen kann hier r_5 nicht gleich Null gesetzt werden. Statt des Prinzips des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritts kann hier das Quasistationaritätsprinzip angewendet werden. Es gilt für die nacheinander ablaufenden Vorgänge:

$$r_5 = r_1 > 0$$

Aus $r_2 = r_3 = r_4 = 0$ folgt

$$\theta_i = k_{ai} p_i \theta_0 / k_{di} = b_i p_i \theta_0 \quad \text{für } i = 2, 3, 4.$$

$$\theta_1 = k_{a1} p_1 \theta_0 / (k_{d1} + k_r)$$

$$\theta_1 = b_1' p_1 \theta_0 \quad \text{mit } b_1' = k_{a1} / (k_{d1} + k_r)$$

Mit $\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 = 1$ folgt

$$\theta_0 = 1 / (1 + b_1' p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3 + b_4 p_4)$$

Gesamtgeschwindigkeit $r = r_1 = r_2$

$$r = k_r b_1' p_1 / (1 + b_1' p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3 + b_4 p_4)$$

Bei irreversibler Reaktion an zwei aktiven Zentren

$$r_5 = k_r \theta_1 \theta_2$$

ergibt sich

$$\theta_1 = k_{a1}p_1\theta_o / (k_r b_2 p_2 \theta_o + k_{d1})$$

Daraus folgt aus einem Rechengang analog zu obiger Herleitung für ein aktives Zentrum ein sehr umfangreicher quadratischer Ausdruck für θ_o und r . Mit der Annahme $k_r b_2 p_2 \theta_o \gg k_{d1}$ erhält man den einfacheren Ausdruck

$$\theta_1 = k_{a1}p_1 / k_r b_2 p_2$$

und damit

$$\theta_o = (1 - k_{a1}p_1 / k_r b_2 p_2) / (1 + b_2 p_2 + b_3 p_3 + b_4 p_4)$$

$$r = k_{a1}p_1 (b_2 p_2 - k_{a1}p_1 / k_r) / b_2 p_2 (1 + b_2 p_2 + b_3 p_3 + b_4 p_4)$$

Im anderen Grenzfall $k_r b_2 p_2 \theta_o \ll k_{d1}$ ergibt sich

$$\theta_1 = k_{a1}p_1\theta_o / k_{d1} = b_1' p_1 \theta_o$$

und damit die gleiche Lösung wie für die Reaktion an einem aktiven Zentrum.

b) Die Desorption eines Moleküls (A_3) ist geschwindigkeitsbestimmend. Es laufen die gleichen Vorgänge 1 - 5 der Adsorption und Desorption sowie die Reaktion wie unter a) ab. Auch hier ist das Quasistationaritätsprinzip anwendbar, da im stationären Fall die Reaktion und die Desorption mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen müssen.

Es ergeben sich jetzt die folgenden Geschwindigkeiten

$$r_1 = k_{a1} p_1 \theta_0 - k_{d1} \theta_1 = 0$$

$$r_2 = k_{a2} p_2 \theta_0 - k_{d2} \theta_2 = 0$$

$$r_3 = k_{a3} p_3 \theta_0 - k_{d3} \theta_3 < 0$$

$$r_4 = k_{a4} p_4 \theta_0 - k_{d4} \theta_4 = 0$$

und irreversibler Reaktion an einem Zentrum

$$r_5 = k_r \theta_1 > 0$$

Die Herleitung läuft analog zum Fall a), wo Adsorption und Reaktion die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit gleichermaßen bestimmen. So sind hier die Reaktion und die Desorption geschwindigkeitsbestimmend und laufen als hintereinander geschaltete Vorgänge gleich schnell ab.

$$r_5 = -r_3 > 0$$

Aus $r_1 = r_2 = r_4 = 0$ folgt

$$\theta_i = k_{ai} p_i \theta_0 / k_{di} = b_i p_i \theta_0 \quad \text{für } i = 1, 2, 4.$$

$$\theta_3 = (k_r \theta_1 + k_{a3} p_3 \theta_0) / k_{d3}$$

$$\theta_3 = b_1' p_1 \theta_0 + b_3 p_3 \theta_0 \quad \text{mit } b_1' = k_r b_1 / k_{d3}$$

Aus $\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 = 1$ folgt

$$\theta_0 = 1 / (1 + (b_1 + b_1') p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3 + b_4 p_4)$$

Gesamtgeschwindigkeit $r = r_5 = -r_3$

$$r = k_r b_1 p_1 / (1 + (b_1 + b_1') p_1 + b_2 p_2 + b_3 p_3 + b_4 p_4)$$

Bei irreversibler Reaktion mit zwei aktiven Zentren gilt

$$r_5 = k_r \theta_1 \theta_2$$

$$\theta_3 = (k_r \theta_1 \theta_2 + k_{a3} p_3 \theta_0) / k_{d3}$$

$$\theta_3 = b_{12}' p_1 p_2 \theta_0^2 + b_3 p_3 \quad \text{mit } b_{12}' = k_r b_1 b_2 / k_{d3}$$

$$\theta_0 = (((1 + \Sigma b_i p_i)^2 + 4 b_{12} p_1 p_2)^{0,5} - 1 - \Sigma b_i p_i) / 2 b_{12} p_1 p_2$$

$$r = (p_1 p_2 (((1 + \Sigma b_i p_i)^2 + 4 b_{12} p_1 p_2)^{0,5} - 1 - \Sigma b_i p_i)^2 k_{d3}^2) / 4 k_r b_1 b_2$$

Die Berücksichtigung von Dissoziation und Assoziation von Molekülen auf der Katalysatoroberfläche führt zu weiteren Ausdrücken, wie sie für reversible Reaktionen bei /4.9/ und /4.10/ aufgeführt sind.

Speziell für oxidische Katalysatoren, wo Sauerstoff aus dem Salzgitter oder als Chemisorpt an der Reaktion teilnimmt, wurden die folgenden Mechanismen hergeleitet. Auch hier wird das Quasistationaritätsprinzip angewendet.

4.2.4 Mars-van Krevelen-Mechanismus /4.11/

Zwei Teilschritte bestimmen die Gesamtgeschwindigkeit:

a) Oxidation von A_1 unter Reduktion des Katalysators



$$r_1 = k_1 p_1 \theta_{ox}$$

b) Reoxidation des Katalysators



$$r_2 = k_2 p_2 \theta_{red}$$

Es gilt $\theta_{\text{red}} + \theta_{\text{ox}} = 1$, im stationären Fall ferner $r_1 = r_2$:

$$\theta_{\text{ox}} = k_2 p_2 / (k_1 p_1 + k_2 p_2)$$

$$r = k_1 p_1 k_2 p_2 / (k_1 p_1 + k_2 p_2)$$

4.2.5 Hughes-Adams-Mechanismus /4.12/

Die Reaktion zwischen gasförmigem A_1 und dem oxidierten Katalysator ist geschwindigkeitsbestimmend.

a) Adsorptionsgleichgewicht mit oxidierten Katalysatorzentren.



$$r_1 = k_1 \theta_{\text{ox}0} p_1 - k_{-1} \theta_{\text{ox}1}, \quad \theta_{\text{ox}0} + \theta_{\text{ox}1} = 1$$

b) Geschwindigkeitsbestimmende irreversible Reaktion



$$r_2 = k_2 \theta_{\text{ox}1}$$

c) Schnelle Reoxidation des Katalysators



Stationaritätsansatz für $\theta_{\text{ox}1}$ bzw. $\theta_{\text{ox}0}$

$$k_1 p_1 (1 - \theta_{\text{ox}1}) - k_{-1} \theta_{\text{ox}1} - k_2 \theta_{\text{ox}1} = 0$$

$$\theta_{\text{ox}1} = k_1 p_1 / (k_1 p_1 + k_{-1} + k_2)$$

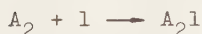
$$r = r_2 = k_2 k_1 p_1 / (k_2 + k_{-1} + k_1 p_1)$$

Der erhaltene Ausdruck gleicht formal dem Mechanismus 4.2.3 a) für die Reaktion an einem aktiven Zentrum.

4.2.6 Downie-Mechanismus /4.13/

Die Teilschritte Adsorption und Reaktion nach einem Eley-Rideal-Mechanismus bestimmen die Gesamtgeschwindigkeit.

a) Adsorption von Sauerstoff:



$$r_1 = k_1 p_2 \theta_0$$

b) Reaktion zwischen adsorbiertem A_2 und A_1 aus der Gasphase:



$$r_2 = k_2 p_1 \theta_2$$

Es gilt wieder $\theta_0 + \theta_2 = 1$, $r_1 = r_2$

$$\theta_0 = k_2 p_1 / (k_1 p_2 + k_2 p_1)$$

$$r = k_1 p_2 k_2 p_1 / (k_1 p_2 + k_2 p_1)$$

Der erhaltene Ausdruck gleicht formal dem Mechanismus 4.2.4.

4.2.7 Palmer-Mechanismus /4.14/

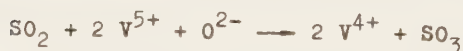
Dieser Mechanismus stellt eine Erweiterung des Downie-

Mechanismus auf komplexe Reaktionen dar. Das Ergebnis gleicht dem Ausdruck von 4.2.6, wobei der Adsorptions-term um die zusätzlichen Spezies erweitert ist.

4.2.8 Mars-Maessen-Mechanismus /4.15/

Bei bestimmten Katalysatoren, z.B. V_2O_5 -Katalysatoren für die SO_2 -Oxidation, liegen die aktiven Zentren unter Betriebsbedingungen als Schmelze in den Poren des Katalysatorträgers vor. Die Reaktion kann dann in dieser Schmelze als homogen angesehen werden.

a) In der Schmelze ist folgendes Gleichgewicht eingestellt:



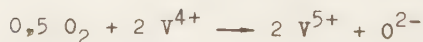
$$K' = (V^{4+})^2 p_{SO_3} / (V^{5+})^2 p_{SO_2} p_{O_2}$$

Unter Einbeziehung von p_{O_2} in die Konstante und mit $(V_t) = (V^{4+}) + (V^{5+})$ wird der Ausdruck

$$(V^{4+}) = (V_t) \sqrt{K p_{SO_2}} / (\sqrt{p_{SO_3}} + \sqrt{K p_{SO_2}})$$

angegeben.

b) Geschwindigkeitsbestimmend ist die Reoxidationsreaktion.



$$r = k' p_{O_2} (V^{4+})^m \quad m = 1 \dots 2$$

Gesamtreaktionsgeschwindigkeit:

$$r = k p_{O_2} ((V_t) \sqrt{K p_{SO_2}} / (\sqrt{p_{SO_3}} + \sqrt{K p_{SO_2}}))^m$$

Wie man an Hand der Ergebnisse sieht, können mehrere Mecha-

nismen zum gleichen Ausdruck für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit führen. Es werden daher beim Modellbau (Abschnitt 4.4) bestimmte Ausdrücke verwendet, die jedoch nicht für einen bestimmten Mechanismus stehen können, sondern lediglich in der Lage sind, die Meßdaten gut wiederzugeben.

4.3 Mechanismus und Reaktionsschema der Butanoxidation

Die Oxidation von Butan verläuft an der Katalysatoroberfläche über zahlreiche Zwischenstufen. In der Literatur wird von folgenden Zwischenschritten berichtet:

Butan - Buten(e) - Butadien - Crotonaldehyd - Furan - Maleinsäureanhydrid - Kohlenmonoxid - Kohlendioxid.

Bereits der erste Schritt von Butan zu einem der Butenisomere ist wegen der geringen Reaktivität der Paraffine eine Reaktion, für die eine starke Aktivierung benötigt wird. Nach zahlreichen erfolglosen Versuchen mit heterogenen Katalysatoren brachte erst der Einsatz von Jod als dehydrierendes Agens befriedigende Ausbeuten (Shell-Verfahren). Der Einsatz von Halogenen in homogener oder heterogener Weise /4.16/ /4.17/ sei hier nicht weiter behandelt, obwohl sich damit die Ausbeute an MSA steigern läßt, wie Agasiev /4.18/ gezeigt hat. Die oxidative Dehydrierung von Butan ist von vornherein eine Oxidationsreaktion und nicht eine Dehydrierung mit nachfolgender Oxidation des Wasserstoffs. An Metalloxid-Katalysatoren, die denen für die MSA-Synthese ähnlich sind, ist diese Reaktion ebenfalls möglich, allerdings mit schlechten Ausbeuten. Kinetische Untersuchungen der oxidativen Dehydrierung zu Buten führten Boutry et al. /4.19/ an einem Co-Molybdat-Katalysator durch. Eine Rückrechnung der in /4.19/ angegebenen Meßdaten und eine erneute Auswertung im Hinblick auf die

Bildung von C_4H_8 und C_4H_6 bzw. CO und CO_2 zeigt, daß die Reaktionen zum gewünschten Produkt nach einer Adsorptionskinetik beschrieben werden können, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb einer bestimmten Sauerstoffkonzentration nicht mehr von dieser abhängt. Die Reaktionen zur Totaloxidation lassen sich dagegen nach einem Potenzansatz $r = p_{C_4H_{10}}^1 p_{O_2}^{0.5}$ gut beschreiben. Über die bisherigen Untersuchungen der Butanoxidation mit dem Produkt MSA wird in Abschnitt 4.5 gesondert berichtet.

Die Isomerisierung der Butene läuft auch bei der oxidativen Dehydrierung ab. In allen Fällen bewegt sich die Zusammensetzung in Richtung auf das Gleichgewicht, wobei die Reaktivität in der Reihenfolge 1-Buten, 2-Buten cis, 2-Buten trans abnimmt /4.17/.

Die oxidative Dehydrierung von Buten läuft wesentlich leichter ab als die von Butan. Es existiert daher zu diesem Thema eine große Zahl von Veröffentlichungen, z.B. die Übersichten /4.1/ /4.16/ /4.17/ /4.20/ /4.21/ /4.22/. Über den Mechanismus werden Hypothesen von Adams /4.23/, Sachtler /4.24/, Batist /4.25/, Dowden /4.26/, Ostroushko /4.27/, Blanchard /4.28/, Delgrange /4.29/, Matsuura /4.30/, Schuit /4.31/ und Trifiro /4.32/ vorgeschlagen. Angaben zur unterschiedlichen Reaktivität der Butene sind bei Adams /4.33/, Masterton /4.34/, Bissot /4.35/, Moldavskii /4.36/, Trifiro /4.37/ und Ai /4.38/ zu finden. Reaktionsschemata wurden von Kernos /4.39/, Delgrange /4.40/, Ai /4.41/, Dente /4.42/ und Sampson /4.43/ vorgeschlagen. Die Kinetik der Butenoxidation zu MSA wurde von Dente /4.42/, Sunderland /4.44/ und Varma /4.45/ modelliert.

Die Oxidation von Butadien ist kommerziell uninteressant und demzufolge wenig untersucht. Die Selektivität zu MSA ist höher als bei Buten /4.29/ /4.38/. Der Mechanismus wurde von Akimoto /4.46/ untersucht, kinetische Modelle haben

Ai /4.47/, Trifiro /4.48/ und Ammosov /4.49/ aufgestellt.

Crotonaldehyd taucht nur bei einigen Katalysatoren in der Gasphase auf. Für den anschließenden Ringschluß schlagen Germain /4.22/ und Ostroushko /4.27/ Mechanismen vor. Kinetische Messungen liegen von Church /4.50/ und Bhattacharya /4.51/ vor.

Furan wird von zahlreichen Experimentatoren bei der Butenoxidation im Reaktionsgemisch gefunden. Ai /4.52/ hält die Oxidation von Furan für ausschlaggebend bei der Selektivität der Gesamtreaktion.

Die Oxidation von MSA wird in einigen Modellen der Butenoxidation berücksichtigt. Sie wird nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich MSA, von einigen Autoren noch zusätzlich mit 0,5. Ordnung bezüglich Sauerstoff beschrieben. Sunderland /4.44/ gibt einen klassischen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz an. Als einziger berücksichtigt er auch die Oxidation von CO zu CO_2 .

Bei den experimentellen Untersuchungen der Butanoxidation traten unter den im Vergleich zur Butenoxidation schärferen Bedingungen hier nur noch MSA, CO und CO_2 als Produkte in der Gasphase auf. Die erwähnten Zwischenstufen könnten also nur auf der Katalysatoroberfläche als Adsorpte existieren. Dieser Zustand wird durch das sogenannte Harkenmodell

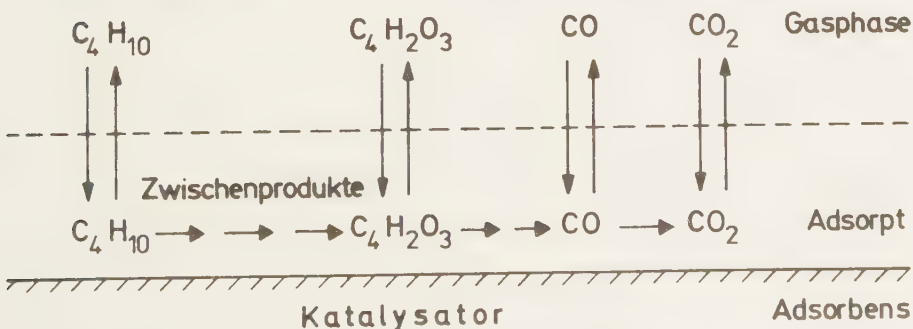


Abb. 4-3 Harkenmodell der Butanoxidation

von Germain /4.16/ beschrieben. Im Falle der Butanoxidation ist das Harkenmodell durch das in Abb. 4-3 dargestellte Schema zu veranschaulichen. Ein adsorbiertes Butanmolekül ist dabei der Ausgangspunkt einer Reihe von Folgereaktionen an einem aktiven Zentrum. Die stabilen Zwischenprodukte haben dabei die Gelegenheit zur Desorption und treten auch in der Gasphase auf. Die Zwischenprodukte MSA und CO zeigen je nach den Desorptions- bzw. Reaktionsgeschwindigkeiten das Verhalten von Produkten aus Parallel- bzw. aus Folgereaktionen. Der Harkenmechanismus kann auch Verzweigungen haben, wenn z.B. ein Adsorpt in mehreren Richtungen weiter reagieren kann (Parallelreaktionen des Adsorbats). Da nur die Konzentrationen in der Gasphase meß- und einstellbar sind, können nur diese bei der Modellierung verwendet werden. Um die nach einem Harkenmechanismus möglichen Erscheinungen wiederzugeben, muß das Reaktionsschema

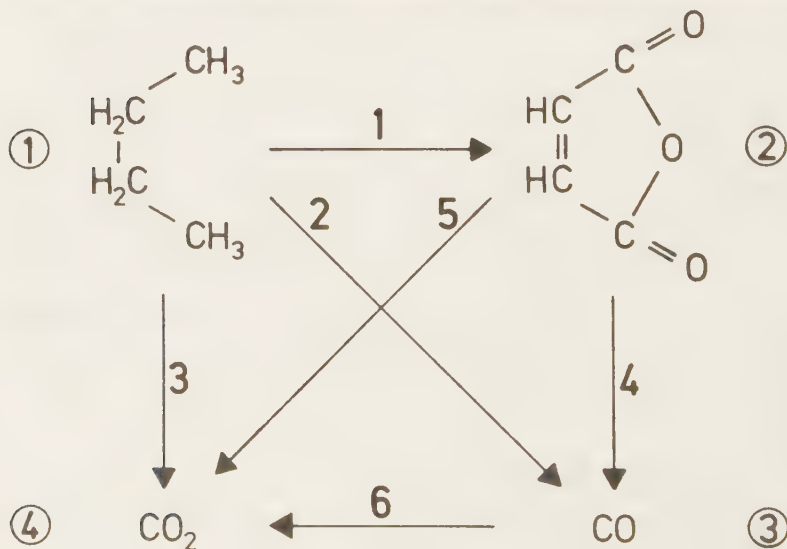
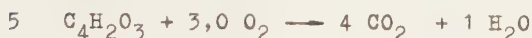
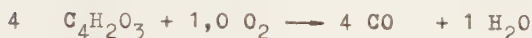
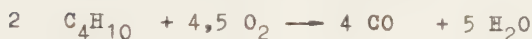
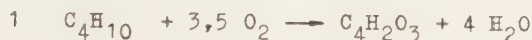


Abb. 4-4 Reaktionsschema der Butanoxidation

sowohl Parallel- und Folgeschritte enthalten. Es wird daher das in Abb. 4-4 dargestellte Reaktionsschema benutzt. Es umfaßt folgende Reaktionen:



Rückreaktionen können auf Grund der thermodynamischen Gleichgewichtslage ausgeschlossen werden.

4.4 Das Gesamtreaktionsmodell der Butanoxidation

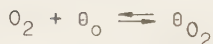
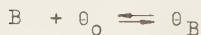
Nach einer Untersuchung der Mechanismen der Oxidationen von Kohlenwasserstoffen an Metalloxidkatalysatoren kommt Haber /4.53/ zu folgenden allgemeinen Hypothesen:

Die partielle Oxidation der adsorbierten Kohlenwasserstoffe erfolgt nur über den Gitter-Sauerstoff des Katalysators. Sind an der Oberfläche auch adsorbierte Sauerstoffmoleküle vorhanden, so reagieren diese mit dem Kohlenwasserstoffmolekül zu einem aktivierten Komplex, der eine andere Struktur besitzt als beim Einbau von Gitter-Sauerstoff. Dieser Komplex wird schließlich zu den Produkten der Totaloxidation gespalten. Der Verlust von Sauerstoffatomen aus dem Salzgitter wird durch Diffusion von Sauerstoffionen ausgeglichen, die durch die Reoxidation von bereits reduzierten Zentren nachgeliefert werden.

Die in Abschnitt 4.2 aufgeführten Reaktionsmodelle beschrei-

ben entweder Adsorptions- oder Redox-Mechanismen. Wenn nach den obigen Hypothesen jedoch beide Mechanismen ablaufen, sollte ein Reaktionsmodell auch beide Mechanismen wiedergeben. Für die Herleitung eines solchen Modells sind folgende Teilschritte zu berücksichtigen:

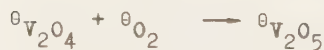
a) Adsorption von Butan und Sauerstoff



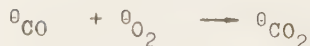
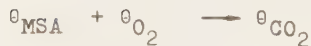
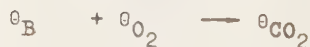
b) Reaktion zu potentielltem MSA



c) Reoxidation des Katalysators



d) Reaktionen der Totaloxidation



e) Desorption der Produkte





Die Teile a) bis e) umfassen die im Harkenmodell Abb. 4-3 dargestellten Schritte. Während die Reaktion der Kohlenwasserstoffe auf Grund ihrer Irreversibilität entweder als geschwindigkeitsbestimmend oder als stationär mit anderen Schritten angenommen werden müssen, kann sich bei den übrigen Schritten der Gleichgewichtszustand einstellen.

Die Totaloxidation des adsorbierten MSA könnte durch Gittersauerstoff oder adsorbierten Sauerstoff erfolgen. Da der Katalysator an der Stelle des adsorbierten MSA bereits an Sauerstoff verarmt ist, wodurch die Weiteroxidation nach dem Harkenmodell abgeschwächt wird /4.53/, wird angenommen, daß MSA überwiegend durch adsorbierten Sauerstoff oxidiert wird.

Da es auf der Katalysatoroberfläche einerseits aktive Zentren gibt, die in der Lage sind, Kohlenwasserstoffe zu adsorbieren und Wasserstoffatome abzuspalten, andererseits Zentren, die eine Reoxidation des Katalysators ermöglichen /4.53/, wird eine Adsorption von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff an verschiedenen Zentren angenommen.

Die Berücksichtigung sämtlicher oben aufgeführter Teilschritte in einem kinetischen Ansatz würde zu einem Modell führen, das zu viele, oft auch noch gekoppelte Parameter enthält, um eine sinnvolle Parameterbestimmung zu ermöglichen. Da sich jedoch auch mit vereinfachten Modellen, oft sogar mit einfachen Potenzansätzen eine hinreichend gute Wiedergabe der Versuchsdaten und damit eine befriedigende Modellierung im untersuchten Bereich erreichen läßt /4.54/, wird das folgende vereinfachte Modell entwickelt.

4.4.1 Modellierung aus mechanistischen Vorstellungen

Grundlage eines Modells, das sich allein aus dem bereits vorliegenden Wissen ergibt, sind die oben geschilderten vermuteten Mechanismen, die in Abschnitt 4.2 aufgeführten, für die Beschreibung heterogen-katalytischer Reaktionen überwiegend benutzten Ansätze sowie die Ergebnisse bei der Beschreibung ähnlicher Reaktionen (z.B. Oxidation von Benzol und von C_4 -Kohlenwasserstoffen zu MSA) und bisherige kinetische Untersuchungen zur Butanoxidation (siehe Abschnitt 4.5). Hierzu werden die folgenden bewährten Prinzipien angesetzt:

- Der Belegungsgrad aller adsorbierenden Spezies ergibt sich aus einem Adsorptions-Gleichgewicht und wird z.B. durch Langmuir-Isothermen beschrieben.
- Der Belegungsgrad für den Gittersauerstoff wird durch einen Redox-Mechanismus bestimmt und folgt einem Ausdruck nach dem Mars-van Krevelen-Mechanismus.
- Alle Reaktionsvorgänge laufen über die adsorbierte Phase ab. Analog zu homogenen Reaktionen bestehen die geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte jeweils aus Elementarreaktionen der beteiligten aktiven Zentren.

Mit dem Ziel, bei einem Minimum an Parametern den vermuteten Mechanismus möglichst weitgehend wiederzugeben, kann das folgende Modell aufgestellt werden.

a) Butan und MSA einerseits und Sauerstoff andererseits werden an verschiedenen Zentren adsorbiert. Die Adsorption befindet sich, wie bei Normaldruck üblich, im Gleichgewichtszustand und soll durch eine Langmuir-Isotherme beschrieben werden. Der Adsorptionseinfluß der Komponenten CO , CO_2 , H_2O und N_2 wird wie meist vernachlässigt.

$$\theta_B = b_B p_B / (1 + b_B p_B + b_{MSA} p_{MSA})$$

$$\theta_{MSA} = b_{MSA} p_{MSA} / (1 + b_B p_B + b_{MSA} p_{MSA})$$

$$\theta_{O_2} = b_{O_2} p_{O_2} / (1 + b_{O_2} p_{O_2})$$

b) Adsorbiertes Butan und Gittersauerstoff reagieren in einer "Elementarreaktion" der beiden aktiven Zentren zu MSA (analog Mars-van Krevelen-Mechanismus):



$$r_1 = r_{red} = k_1 \theta_B \theta_{V_2O_5}$$

c) Die Reoxidation des Katalysators mit adsorbiertem Sauerstoff verläuft nach dem Quasistationaritätsprinzip mit gleicher Geschwindigkeit wie die Reduktion der aktiven Zentren bei b):



$$r_{ox} = k_{ox} \theta_{V_2O_4} \theta_{O_2}$$

$$\theta_{V_2O_4} + \theta_{V_2O_5} = 1$$

$$k_1 \theta_B \theta_{V_2O_5} = k_{ox} (1 - \theta_{V_2O_5}) \theta_{O_2}$$

$$\theta_{V_2O_5} = k_{ox} \theta_{O_2} / (k_1 \theta_B + k_{ox} \theta_{O_2}) = b_{O_g} \theta_{O_2} / (\theta_B + b_{O_g} \theta_{O_2})$$

Im erhaltenen Ausdruck steht jetzt an Stelle des Sauerstoff-Partialdrucks im Mars-van Krevelen-Mechanismus (siehe Abschnitt 4.2.4) der Belegungsgrad von adsorbiertem Sauerstoff. Numerisch unterscheiden sich die Belegungsgrade

des Gittersauerstoffs im untersuchten Konzentrationsbereich nur geringfügig.

d) Totaloxidation von Butan mit adsorbiertem Sauerstoff nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus:

$$r_2 = k_2 \theta_B \theta_{O_2}$$

$$r_3 = k_3 \theta_B \theta_{O_2}$$

e) Totaloxidation von MSA mit adsorbiertem Sauerstoff (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus):

$$r_4 = k_4 \theta_{MSA} \theta_{O_2}$$

$$r_5 = k_5 \theta_{MSA} \theta_{O_2}$$

f) Die Oxidation von CO zu CO_2 wird bei partiellen Oxidationen von Kohlenwasserstoffen meist nicht beobachtet. Die letzte Reaktion wird daher weggelassen.

$$r_6 = 0$$

In den Ergebnissen der Untersuchungen von Haber /4.53/ sind keine Angaben zu den jeweils geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritten und zu den Adsorptionsisothermen gemacht. Diese wurden in den obigen Modellgleichungen nach den am häufigsten anzutreffenden Ansätzen angenommen. Ob diese Annahmen zutreffen, wird im nächsten Abschnitt an Hand experimenteller Daten untersucht.

4.4.2 Modellierung durch graphische Auswertung

Welche der möglichen Adsorptionsisothermen bzw. Geschwindigkeitsansätze die Meßwerte am besten wiedergeben können, soll im Folgenden durch graphische Auftragung geklärt werden. Außerdem sollen dabei Startwerte für die Parameteranpassung gewonnen werden.

Für die Adsorption und Chemisorption an realen Katalysatoroberflächen haben Brunauer, Love und Keenan /4.55/ die folgende Isotherme abgeleitet. Dabei wurde vorausgesetzt, daß sich die Adsorptionseenthalpie linear mit dem Belegungsgrad ändert ($\Delta E = \alpha \theta$).

$$\theta = (RT/\alpha) \ln \frac{1 + bp}{1 + bp \exp(-\alpha/RT)} \quad (1)$$

Dieser Ausdruck läßt sich durch Näherungen zu den folgenden bekannten und experimentell gefundenen Isothermen vereinfachen /4.56/.

a) Ist α sehr groß, ergibt sich aus (1) die Brunauer-Love-Keenan-Isotherme:

$$\theta = (RT/\alpha) \ln(1 + bp)$$

b) Ist $bp \gg 1$, vereinfacht sich diese weiter zur Temkin-Isotherme

$$\theta = (RT/\alpha) \ln(bp)$$

c) Nähert man den logarithmischen Ausdruck (1) durch eine Reihenentwicklung an und beschränkt diese auf das erste Glied, so erhält man für $\exp(-\alpha/RT) \ll 1$ die Form der

Langmuir-Isothermen:

$$\theta = (RT/\alpha) \cdot b p / (1 + b p / 2)$$

Die Adsorptionseenthalpie wird bei der Langmuir-Isotherme als unabhängig vom Belegungsgrad vorausgesetzt.

d) Nimmt man eine logarithmische Abhängigkeit der Adsorptionseenthalpie vom Belegungsgrad an, läßt sich aus (1) die Freundlich-Isotherme ableiten. Diese ist gleichzeitig eine numerische Näherung der Langmuir-Isotherme.

$$\theta = (b p)^n$$

Die erhaltenen Isothermen b) - d) werden zur Auswertung in eine lineare Form gebracht. Trägt man geeignete Versuchspunkte in dieser Form auf, müssen sich bei den zutreffenden Isothermentypen Gerade ergeben.

4.4.2.1 Abhängigkeit der MSA-Bildung von der Sauerstoffkonzentration

Wenn die in Abschnitt 4.4.1 angesetzte Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung nach einem Mars-van Krevelen-Ansatz zutreffen soll, muß eine Auftragung der Reziprokwerte von MSA-Bildungsgeschwindigkeit und Sauerstoffkonzentration einen linearen Verlauf haben, wenn die Butankonzentration konstant gehalten wird. Wie die Abb. 4-5 zeigt, ist dies nur bei höheren Konzentrationen im Bereich von Luftsauerstoff der Fall. Bei tieferen Konzentrationen (< 15 Vol %) knickt die Kurve deutlich ab, die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt größer als nach diesem Mechanismus zu erwarten wäre.

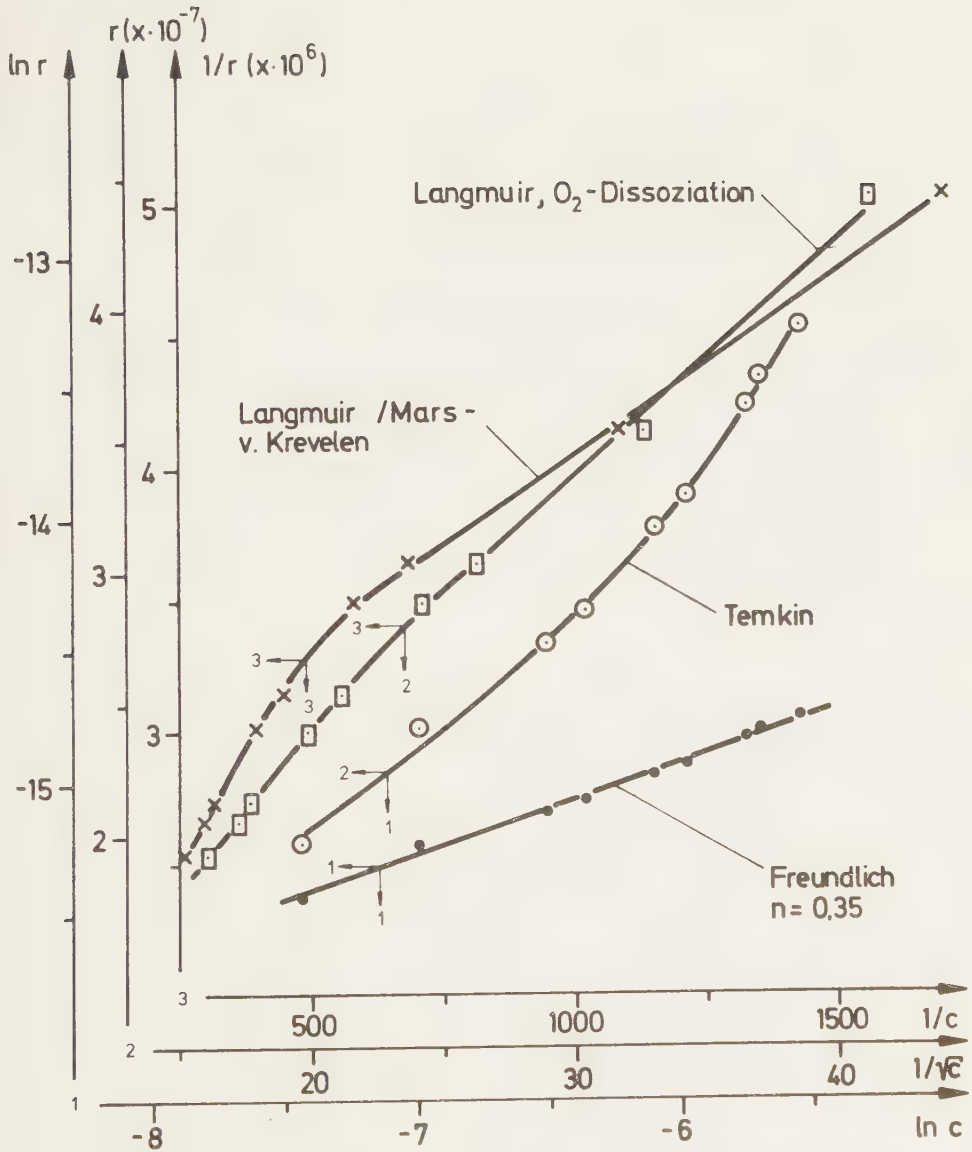


Abb. 4-5 O_2 -Abhängigkeit der MSA-Bildungsgeschwindigkeit
bei $T = 746 \text{ K}$, $c_{\text{But}} = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$

Die Annahme, daß die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators die Gesamtgeschwindigkeit mitbestimmt, wird durch die Versuchsergebnisse also nicht gestützt. Ein anderer Mechanismus, nämlich eine Adsorption unter Dissoziation des Sauerstoffs kommt in der graphischen Auftragung (gegen $1/c^{0,5}$) einer Geradenform näher, aber auch hier ist noch ein deutlicher Knickpunkt zu erkennen. Eine Auftragung gegen $1/c^{0,33}$ könnte zu einer Geraden führen, ist aber mechanistisch nicht mehr sinnvoll interpretierbar. Die Auftragung der Temkin-Isotherme zeigt ebenfalls keinen linearen Verlauf. Die Versuchsergebnisse lassen sich jedoch durch eine Freundlich-Isotherme gut wiedergeben. Aus der Geradensteigung ist eine Reaktionsordnung von 0,35 zu entnehmen. Dieser empirischen Abhängigkeit läßt sich kein bestimmter Mechanismus zuordnen.

4.4.2.2 Abhängigkeit der Totaloxidation von der Sauerstoffkonzentration

Die gleichen Auftragungen wie im obigen Abschnitt wurden auch für die Bildungsgeschwindigkeit von CO_2 vorgenommen. Da das Verhältnis CO/CO_2 von der Sauerstoffkonzentration weitgehend unabhängig war, ist das Ergebnis auch für die CO -Bildung repräsentativ. Wie die Abb. 4-6 zeigt, ähnelt das Ergebnis stark der MSA -Bildung. Auch hier kann die Freundlich-Isotherme die Meßwerte am besten wiedergeben, auch die Reaktionsordnung von 0,35 ist gleich.

Die vom vermuteten Mechanismus her angenommenen Unterschiede von Gittersauerstoff und auf der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff sind in diesen experimentellen Ergebnissen nicht zu finden. Eine mögliche Interpretation wäre, daß

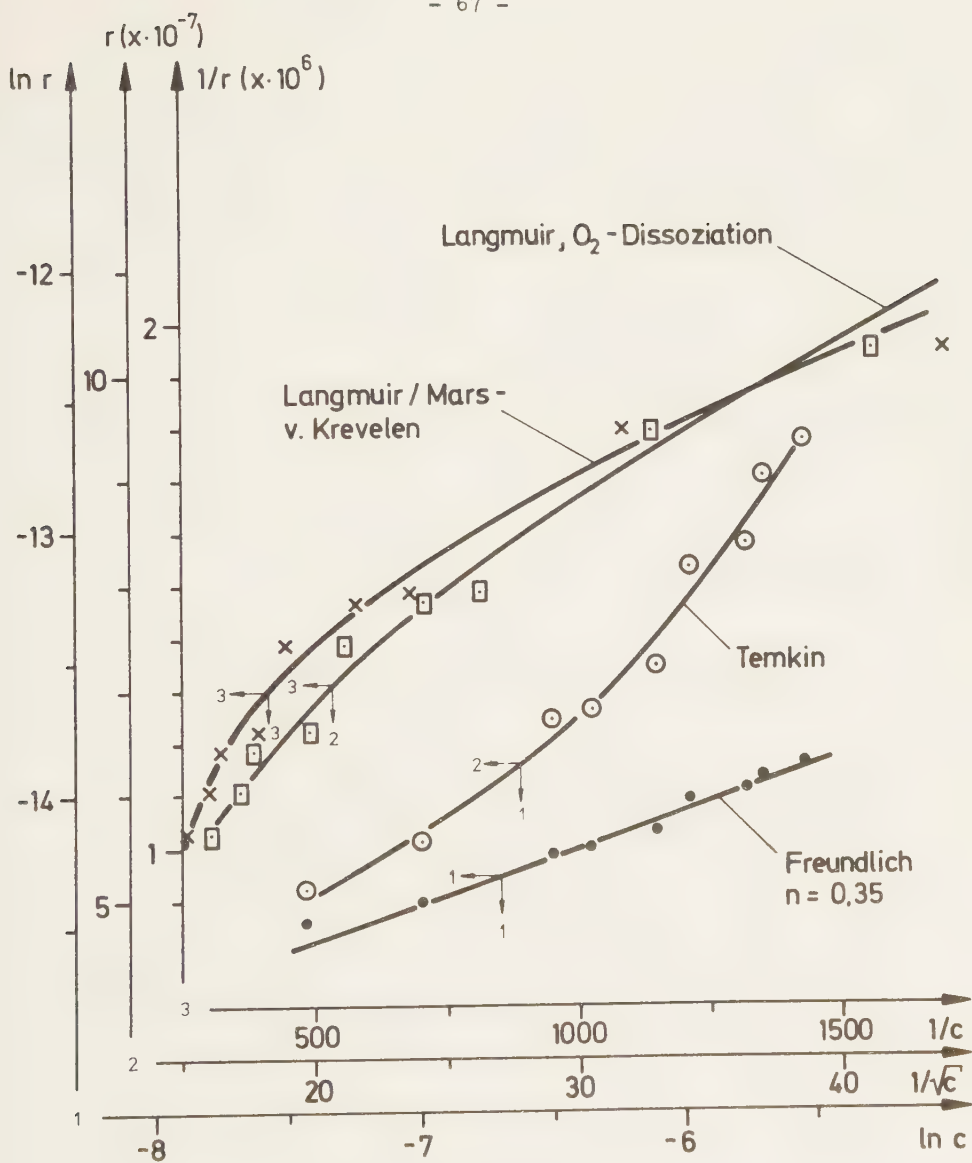
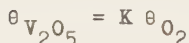


Abb. 4-6 O_2 -Abhängigkeit der Totaloxidation
 bei $T = 746 \text{ K}$, $c_{\text{But}} = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$

sich das Verhältnis von Gittersauerstoff zu adsorbiertem Sauerstoff in einem Gleichgewicht befindet. Statt des in Abschnitt 4.4.1 angesetzten Mechanismus nach Mars-van Krevelen wäre dann anzusetzen:



Für sämtliche Reaktionen 1 - 5 kann nach der graphischen Auswertung

$$\theta_{V_2O_5} \approx \theta_{O_2} = b p_{O_2}^{0,35}$$

angenommen werden.

4.4.2.3 Abhängigkeit der MSA-Bildung von der Butan-konzentration

Nimmt man an, daß die Totaloxidation von MSA nach einer Reaktion 1.Ordnung bezüglich MSA verläuft, kann eine Auftragung der MSA-Bildungsgeschwindigkeit gegen die Butankonzentration zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen dienen. Wie die Abb. 4-7 zeigt, kann die Freundlich-Isotherme diesmal nicht die Abhängigkeit im gesamten Konzentrationsbereich wiedergeben. Im unteren Bereich (< 5 Vol.% Butan) läßt sich eine Reaktionsordnung von 0,81 ablesen, im oberen Konzentrationsbereich beträgt diese ca. 0,57. Dagegen läßt sich der Verlauf im gesamten untersuchten Bereich gut durch eine Langmuir-Isotherme wiedergeben. Aus Achsenabschnitt und Steigung ergibt sich eine Adsorptionskonstante von $b_1 = 530 \text{ (kmol/m}^3\text{)}^{-1}$.

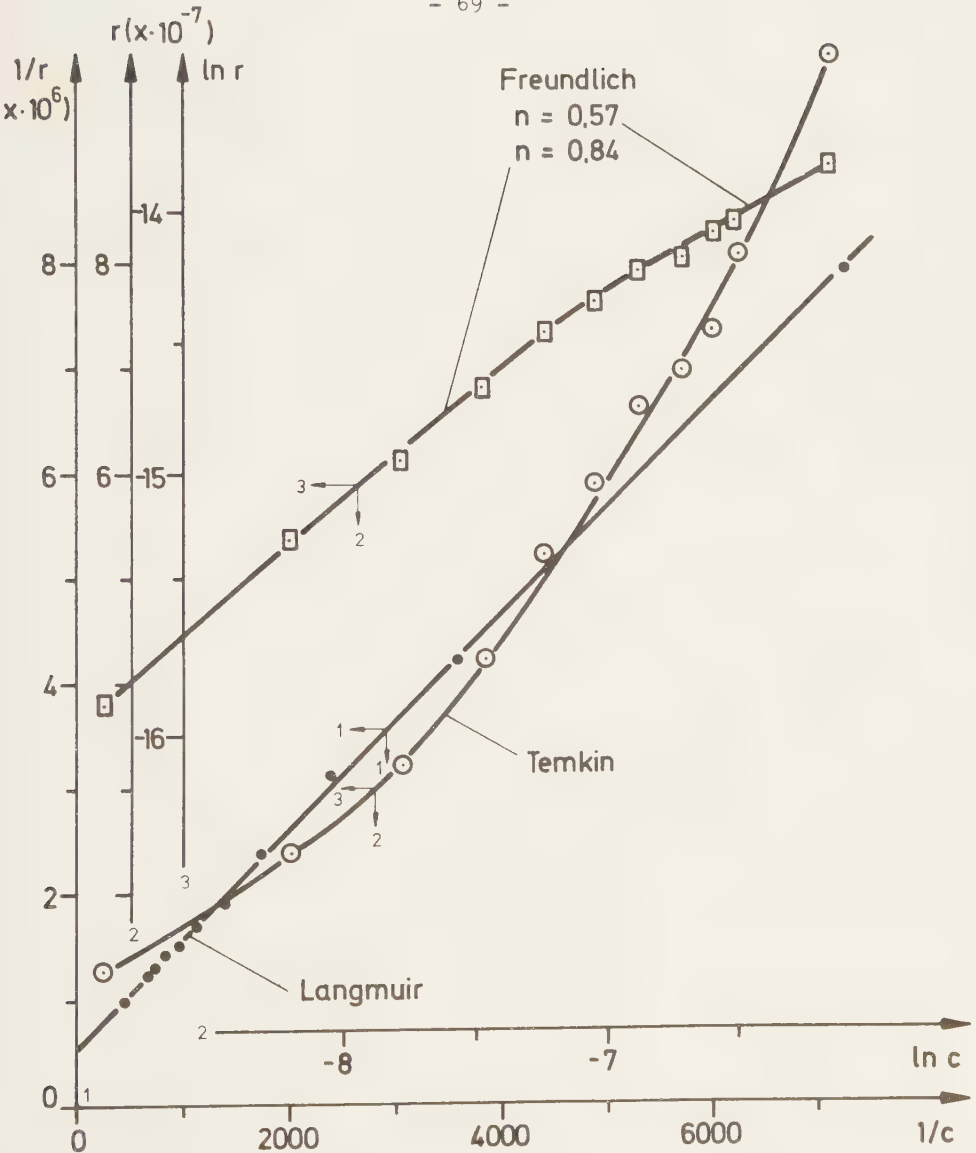


Abb. 4-7 C_4H_{10} -Abhängigkeit der MSA-Bildungsgeschwindigkeit
bei $T = 751 \text{ K}$, $c_{O_2} = 0,27 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

4.4.2.4 Abhängigkeit der Totaloxidation von der Butan- konzentration

Auch die Bildung von CO und CO₂ als Funktion der Butankonzentration läßt sich durch eine Langmuir-Isotherme beschreiben, wie Abb. 4-8 zeigt. Für die eingezeichneten Geraden ergibt sich die Adsorptionskonstante b_2 in beiden Fällen zu $1600 \text{ (kmol/m}^3\text{)}^{-1}$. Die Abweichungen haben verschiedene Ursachen: Analysenfehler, unterschiedliche Temperaturen bei den einzelnen Versuchen, nicht konstante Sauerstoffkonzentration, Totaloxidation von MSA und die wechselnde Katalysatoraktivität.

Beim Vergleich der Versuche mit und ohne Kondensation kann weiterhin festgestellt werden, daß die Verbrauchsgeschwindigkeit von Butan unabhängig von der MSA-Konzentration ist. Die Adsorptionshemmung durch MSA kann daher gegen die durch Butan vernachlässigt werden. In einigen kinetischen Modellen ähnlicher Reaktionen taucht dagegen MSA im Adsorptionsterm auf. Dies kann damit erklärt werden, daß bei diesen Modellierungen MSA nicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Bei Untersuchungen im Kreislaufreaktor ist die MSA-Konzentration bei vielen Versuchspunkten dann näherungsweise proportional zur Butankonzentration, so daß auch mit MSA im Adsorptionsterm eine gute Anpassung möglich ist. Die Totaloxidation von MSA wird dagegen meist ohne Adsorptionsterm als 1.Ordnung bezüglich MSA modelliert, z.B. von Häusser /4.57/.

Aus den Versuchen lag ebenfalls kein Hinweis auf einen Adsorptionseinfluß der Komponenten CO, CO₂, H₂O oder N₂ vor. Das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten von CO und CO₂ erwies sich als unabhängig von der CO-Konzentration, so daß

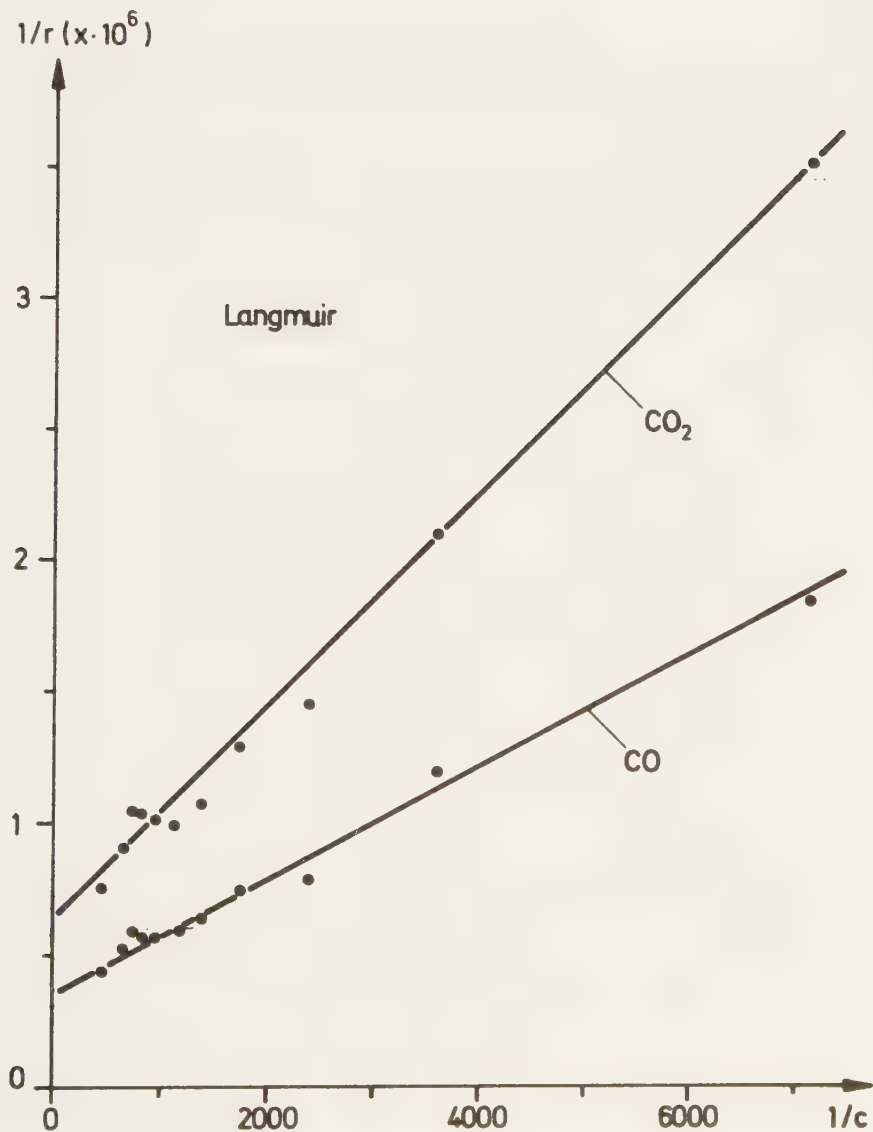


Abb. 4-8 C_4H_{10} -Abhängigkeit der Totaloxidation
bei $T = 751 \text{ K}$, $c_{\text{O}_2} = 0,27 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$

die Reaktion 6 entfallen kann und Unterschiede der Bildungsgeschwindigkeiten aus den diversen Parallelreaktionen zu CO und CO₂ resultieren.

Als Ergebnis der graphischen Auswertung und weiterer qualitativer Versuchsergebnisse kann die Gesamtreaktion mit folgenden Ansätzen modelliert werden:

$$r_1 = k_1 b_1 c_B c_{O_2}^n / (1 + b_1 c_B)$$

$$r_2 = k_2 b_2 c_B c_{O_2}^n / (1 + b_2 c_B)$$

$$r_3 = k_3 b_2 c_B c_{O_2}^n / (1 + b_2 c_B)$$

$$r_4 = k_4 c_{MSA} c_{O_2}^n / (1 + b_1 c_B)$$

$$r_5 = k_5 c_{MSA} c_{O_2}^n / (1 + b_1 c_B)$$

$$n = 0,35$$

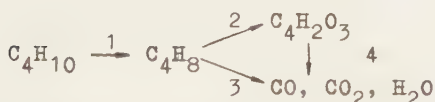
$$b_1 = 530 \text{ (kmol/m}^3\text{)}^{-1}$$

$$b_2 = 1600 \text{ (kmol/m}^3\text{)}^{-1}$$

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ist aus der graphischen Auswertung nur sehr ungenau möglich. Die weitere Bestimmung der Parameter und die Überprüfung der Modellierung ist daher Aufgabe der Anpassungsrechnung (Abschnitt 5).

4.5 Bisherige kinetische Modellierungen der Butanoxidation

Die erste Arbeit, die auf kinetische Aspekte der Butanoxidation eingeht, stammt von Bissot und Benson /4.35/. Für die Reaktionen an einem CoMoO_4 -Kontakt stellen sie das folgende Reaktionsschema auf:



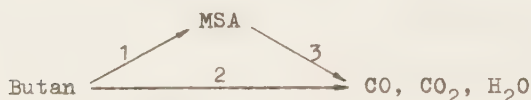
Die Reaktion 1 wird als erster Ordnung bezüglich Butan und als unabhängig von der Sauerstoffkonzentration angegeben, die Aktivierungsenergie E/R beträgt 10070 K. Das Zwischenprodukt Buten wurde nicht bestimmt. Die Reaktionen 2 und 3 werden als wesentlich schneller als die Reaktion 1 und damit als nicht geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Sie können daher in der Gesamtkinetik vernachlässigt werden. Die Reaktion 4 wird ebenfalls als erster Ordnung bezüglich MSA angegeben. Der Gesamttablauf wird dann als reine Folgereaktion mit r_1 und r_4 modelliert. Das Verhältnis k_1/k_4 wird mit 15/33 ... 15/25 angegeben, wobei der Spielraum in dem Verhältnis durch die vernachlässigte Reaktion 3 entsteht.

Agasiev und Shakh-takhtinskii /4.18/ geben für die Butanverbrauchsgeschwindigkeit an einem Co-Mo-Kontakt die Reaktionsordnung 1 an und bestimmen die Aktivierungsenergie E/R zu 9810 K.

Villouta et al. /4.58/ fanden ebenfalls ein Zeitgesetz erster Ordnung für den Butanverbrauch an einem Bi-Mo-Katalysator. Die Aktivierungsenergie E/R wird mit 9920 K, der Stoßfaktor mit $1,47 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ angegeben. Zu dem Umsatz zu

MSA heißt es "no manifiesta una tendencia clara". Im wesentlichen werden die Ergebnisse von Bissot und Benson /4.35/ bestätigt.

Die erste vollständige Angabe einer Kinetik stammt von Escardino et al. /4.59/ für einen V-P-Katalysator. Es wird das Dreiecksschema angesetzt:



Die stöchiometrischen Faktoren der CO- und CO₂-Bildung bleiben dabei offen. Unterhalb eines Partialdruckes von 9,2 mbar werden die 3 Reaktionen als pseudo-1.Ordnung bezüglich der Ausgangsstoffe mit folgenden Geschwindigkeitskonstanten angegeben:

$$k_1 = 1,44 \cdot 10^5 \exp(-7180/T) \quad \text{mol/kg h atm}$$

$$k_2 = 7,20 \cdot 10^6 \exp(-9300/T) \quad "$$

$$k_3 = 2,53 \cdot 10^4 \exp(-5558/T) \quad "$$

Als geschwindigkeitsbestimmend wird die Reaktion von adsorbiertem Butan angenommen. Im Bereich zwischen 9,2 und 26,3 mbar Partialdruck wird ein Mars-van Krevelen-Mechanismus angesetzt (R steht für Butan bzw. MSA):

$$1/r = 1/k_R p_R + 1/k_{O_2} p_{O_2}$$

Kinetische Parameter werden hierfür nicht angegeben. Oberhalb von 26,3 mbar Partialdruck von Butan wird die Chemisorption von Sauerstoff als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Die Reaktionen sollen sich dann als pseudo-1.Ordnung bezüglich Sauerstoff modellieren lassen. Auch hierfür

werden keine Parameter angegeben. Die Aussage über die Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration erscheint unsicher, da das Reaktionsgemisch stets aus 0,4 - 3,6 Vol% Butan und Luft bestand. Aus den gezeigten Umsatz-Konzentrations-Kurven für Butan wird jedoch deutlich, daß für eine Beschreibung dieser Reaktion eine Adsorptionskinetik notwendig ist. Die Grundzüge des in Abschnitt 4.4 entwickelten Reaktionsmodells werden durch diese Arbeit im wesentlichen bestätigt. Wie bereits in der Einleitung beschrieben, zeigte sich bei Reaktorauslegungen mit dieser Kinetik, daß der verwendete Katalysator zu wenig aktiv für eine industrielle Verwendung ist und damit nicht mehr dem Stand der Technik entspricht.

4.6 Katalysatoralterung

Der Katalysator zeigte im Laufe der Betriebszeit von ca. 1000 h erhebliche Veränderungen in der Aktivität und Selektivität. Wie Wiederholversuche zeigten, nahm die MSA-Bildung im Laufe der Zeit ab, während sich die Totaloxidation verstärkte.

Der Alterungsvorgang kann häufig durch einen Potenzansatz (1) beschrieben werden /4.60/.

$$da/dt = k a^n \quad (1)$$

Je nach der Desaktivierungsordnung n ergibt sich für $n = 0, 1$ oder 2 ein lineares, exponentielles oder hyperbolisches Abfallen der Aktivität a :

$$a/a_0 = 1 - \alpha_1 t \quad (2)$$

$$a/a_0 = \exp(-\alpha_2 t) \quad (3)$$

$$a/a_0 = 1/(1 + \alpha_3 t) \quad (4)$$

Als Desaktivierungsmechanismus wird eine Bildung von Polymeren auf der Katalysatoroberfläche /4.61/ oder ein Phosphorverlust des Katalysators /4.62/ angenommen.

Außer durch einen übergeordneten Alterungsvorgang wird die Aktivität und Selektivität des Katalysators auch durch den aktuellen Zustand sowie durch die Vorgeschichte der jeweils herrschenden Betriebsbedingungen beeinflusst. Da die Reaktanden die Oberflächenzusammensetzung des Katalysators verändern, stellt sich zu dem jeweiligen Reaktionsgemisch ein stationärer Oberflächenzustand des Katalysators ein /4.63/ /4.64/. Obwohl bei der Versuchsdurchführung der Katalysator stets in gleicher Weise unter Stickstoff-Atmosphäre warmgefahren wurde und jeder Versuch so lange betrieben wurde, daß innerhalb einer gewissen Streuung konstante Umsätze erhalten wurden, konnte bei Wiederholversuchen nur ein Teil früherer Messungen hinreichend reproduziert werden, während ein anderer Teil erhebliche Abweichungen von früheren Messungen zeigte. Versuche mit der erheblich höheren Anfangsaktivität wurden ohnehin ausgenommen. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß es im Zustand des Katalysators langfristige reversible Änderungen gibt, die innerhalb der Betriebszeit eines Versuches nicht beobachtbar waren.

Nach den Erfahrungen anderer Forscher hängt bei dem verwendeten Katalysatortyp die aktuelle Leistung außerdem stark sowohl von der Art des Anfahrens des Reaktors /4.65/ als auch vom Abfahren der Reaktion /4.66/ ab.

Dieses Katalysatorverhalten stellt eine starke Beeinträchtigung bei der kinetischen Analyse, insbesondere bei der Parameteranpassung dar. Der Typ der Alterungsfunktion sowie deren Parameter werden zusammen mit den kinetischen Parametern durch Anpassung bestimmt (Abschnitt 5).

5. Die Bestimmung der kinetischen Parameter

Als Ergebnis der Versuchsauswertung (Abschnitt 3.2) liegen die Stoffänderungsgeschwindigkeiten r_i bei den jeweiligen Konzentrationen c_i und den Temperaturen vor. Aus dem kinetischen Modellbau und der Stöchiometrie (Abschnitt 4.4) ist der Zusammenhang $\hat{r} = f(c_i, T)$ gegeben. Die im Modell auftretenden Parameter sind nun durch eine Anpassung der Meßwerte r_i an die berechneten Werte $\hat{r}_i$ zu ermitteln.

Um aus den Meßwerten eine möglichst zutreffende Modellierung zu gewinnen, müssen die Versuchspunkte nach bestimmten Kriterien geeignet gewählt werden (Abschnitt 5.1). Die Anpassung wird anschließend nach einer statistisch begründeten Schätzvorschrift vorgenommen (Abschnitt 5.2). Nach einer Parameterbestimmung muß stets die Genauigkeit dieser Parameter analysiert werden, was wiederum mit statistischen Methoden erreicht wird (Abschnitt 5.3). Da für die einzelnen Schritte der kinetischen Analyse von der Versuchsauswertung über die Parameterermittlung bis zur statistischen Beurteilung sehr viele Rechenoperationen anfallen, werden diese mit Hilfe eines Rechenprogramms abgewickelt (Abschnitt 5.4). Als Resultat der Untersuchung werden schließlich die Ergebnisse ausgedruckt (Abschnitt 5.5).

5.1 Die Lage der Versuchspunkte

Durch eine sinnvolle Anordnung der Versuchspunkte soll einerseits überprüft werden können, ob das gewählte Modell im gesamten Variablenbereich adäquat ist, andererseits sollen die Parameter möglichst präzise bestimmt werden. Beide Ziele führen zu einer unterschiedlichen optimalen Anordnung der Versuchspunkte /5.1/. Bei kombinierten Kriterien zur

Versuchsplanung werden daher durch eine sequentielle Verlagerung der Gewichtung zunächst optimale Versuchspunkte für eine Modellunterscheidung und im weiteren Verlauf Versuchspunkte zur Parameterpräzisierung gesucht. Beispiele der Versuchsplanung für kinetische Untersuchungen sind in /5.1/ und /5.2/ für Modelle mit Einfach-Antworten angeführt. Eine Versuchsplanung für komplexe Reaktionen mit Mehrfach-Antworten wurde bisher nur von Boag et al. /5.3/ mit dem Ziel der Parameterpräzisierung bei vorgegebenen Modellgleichungen durchgeführt.

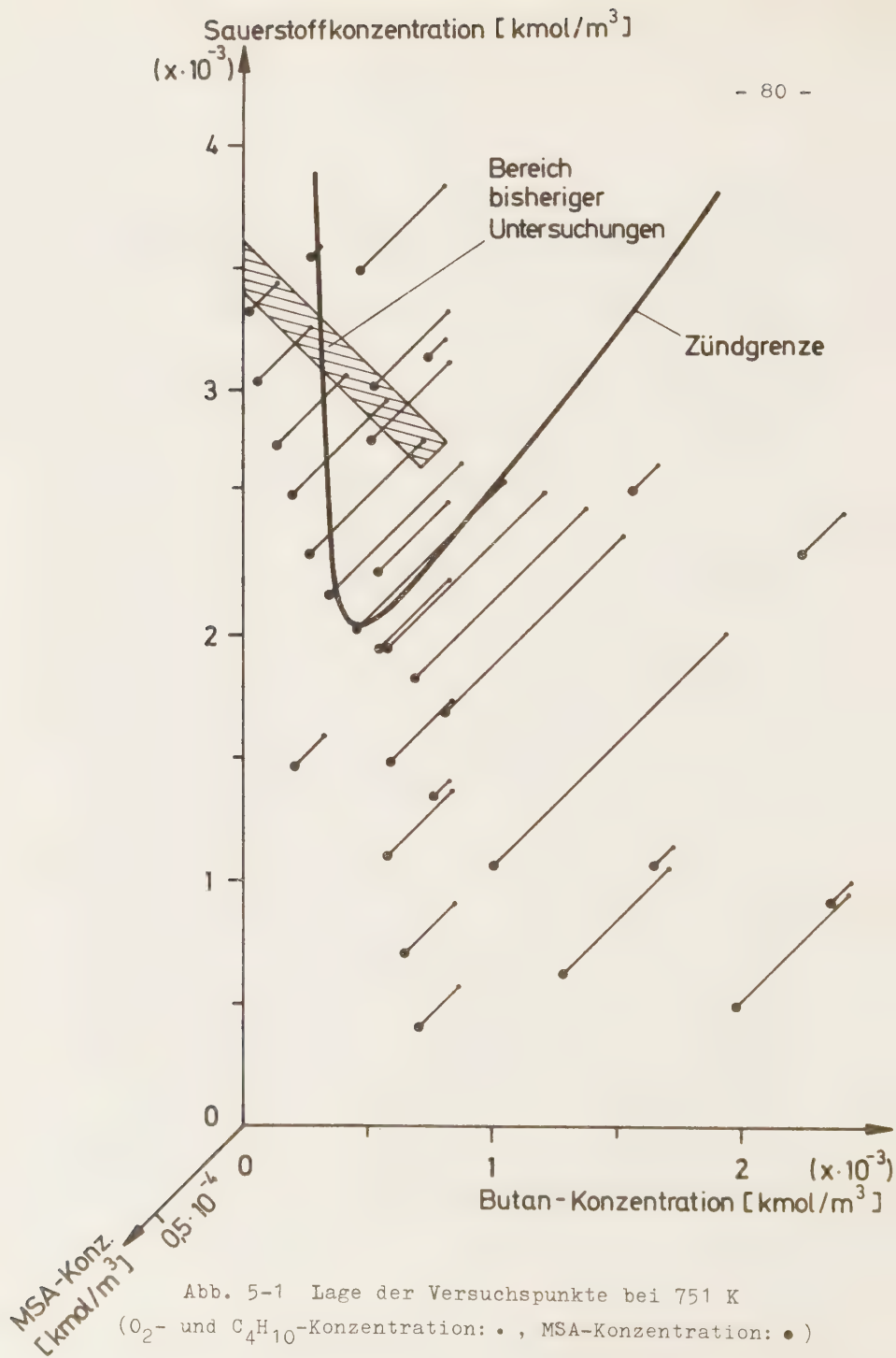
Um die kinetische Untersuchung mit der größten Effektivität durchführen zu können, wäre eine derartige systematische rigorose Versuchsplanung erforderlich. Der dafür notwendige Aufwand für die Entwicklung eines Rechenprogramms und für die Rechenarbeit an sich ist jedoch erheblich. In /5.3/ wurde wegen des hohen Rechenaufwands die Versuchsplanung so modifiziert, daß neue, geplante Versuchspunkte nicht nach jedem Experiment, sondern erst nach mehreren Versuchen berechnet werden mußten.

Die praktische Ausführbarkeit von rigoros geplanten Versuchen ist außerdem durch die apparativen Möglichkeiten eingeschränkt. So ist z.B. der zugängliche Konzentrationsbereich begrenzt (siehe Abschnitt 3.2), wobei diese Grenzen nicht von vornherein bekannt sind, z.B. der jeweilige Kondensatorwirkungsgrad. Ein von einem Planungskriterium vorgeschlagener Versuchspunkt könnte daher unter Umständen nicht experimentell realisiert werden. In /5.3/ werden daher die Grenzen des Variablenbereichs durch zusätzliche Vorab-Versuche experimentell bestimmt, um dann diese Grenzen im Versuchsplan zu berücksichtigen. Ein weiteres Problem besteht darin, daß die Variablen (Ablaufkonzentrationen und Reaktionstemperatur) nicht unmittelbar eingestellt werden können, sondern sich als stationärer Zustand in Abhän-

gigkeit von den Zulaufkonzentrationen und der Reaktorbeheizung ergeben. Im vorliegenden Fall erschien daher ein suboptimaler Versuchsplan, bei dem mehr Experimente als bei optimal geplanten Versuchen notwendig sind, zweckmäßiger.

Auch ohne eine rigorose, rechnergestützte Versuchsplanung können die Versuchspunkte auf Grund des vorhandenen Wissens sinnvoll angeordnet werden:

- Aus der Wei-Prater-Analyse (Abschnitt 4.1) ist bereits bekannt, bei welchen Zusammensetzungen des Reaktionsgemischs gemessen werden sollte, um die Reaktionen möglichst unabhängig modellieren zu können. Diese Versuchspunkte sind zum Teil physikalisch nicht realisierbar.
- Aus der graphischen Versuchsauswertung haben sich bereits adäquate Modellgleichungen herausgebildet. "The graphical procedure is probably the safest, soundest and most reliable method for evaluating the fit of rate equations to the data, and should be used whenever possible." /5.4/
Dieser Methode kann mehr vertraut werden als der Beurteilung der Ergebnisse von Anpassungsrechnungen mit statistischen Methoden.
- Versuchspunkte an den Grenzen des Variablenbereichs tragen erfahrungsgemäß bei linearen wie nichtlinearen Modellen am meisten zur Parameterpräzisierung bei. Die Grenzen werden durch die apparativen Möglichkeiten (Analysengenauigkeit, maximal erreichbarer Umsatz etc.) gesetzt.
- Auch wenn die "One-Factor-at-a-Time Method" aus der Sicht der Versuchsplanung zu überflüssigen Versuchen führt, wird diese Methode bei einem Teil der Versuche angewendet, um die notwendigen Daten für die graphische Auswertung zu beschaffen. Falls Wechselwirkungen vorliegen, kann



diese Methode jedoch zu falschen Folgerungen führen.

- Um dies zu verhindern, werden weitere Versuchspunkte nach der Art eines Faktorplans gelegt. Der Einfluß der Variablen kann so auf verschiedenen Niveaus von anderen Variablen überprüft werden. Das Ergebnis ist dann für einen großen Variablenbereich gültig.

Als Einflußgrößen wurden die Butan-, MSA- und Sauerstoffkonzentrationen sowie die Temperatur berücksichtigt. Die Lage der Versuchspunkte ist in Abb. 5-1 für die drei Konzentrationen bei ≈ 750 K dargestellt. Die Temperatur wurde auf insgesamt drei Niveaus variiert. Die Experimente wurden auch innerhalb der in Abb. 5-1 eingezeichneten Zündgrenzen unternommen, wobei durch die Katalysatorschüttung mögliche Explosionen unterdrückt wurden.

5.2 Parameterermittlung

Aus der Versuchsauswertung liegen alle zur Parameterermittlung notwendigen Angaben vor: Die Stoffänderungsgeschwindigkeiten r_i bei den betreffenden Konzentrationen x_i und den Temperaturen T . Da an jedem Versuchspunkt Wiederholmessungen gemacht wurden, kann außerdem zu jeder Konzentration x_i die zugehörige Standardabweichung s_i errechnet werden. Durch die lineare Beziehung zwischen x_i und r_i im Reaktormodell, Gl.(3-20), kann aus dieser Standardabweichung einfach nach Gl.(1) die Standardabweichung für die Stoffänderungsgeschwindigkeit r_i errechnet werden.

$$s_i(r_i) = s_i(x_i) r_i / (y_i - x_{i0}) = s_i(x_i) F_0/W \quad (1)$$

Um die zu verarbeitende Datenmenge zu komprimieren, werden

daher nicht sämtliche Wiederholversuche eines Versuchspunktes in die Auswertung mit einbezogen, sondern nur die jeweiligen Mittelwerte und Standardabweichungen, in denen jedoch die gesamte Information enthalten ist.

Die im Modell enthaltenen Parameter müssen durch eine Anpassung nach einer Schätzvorschrift gefunden werden. Diese wird analog zu der Bestimmung der Reaktionslaufzahlen, Gl.(3-16), gebildet.

Setzt man voraus, daß die neben den Varianzen s_i^2 existierenden Kovarianzen gleich Null sind, können die Parameter durch eine Minimierung der Zielfunktion Gl.(2), der Maximum-Likelihood-Funktion, bestimmt werden /5.1/.

$$\psi = \sum_{i=1}^n \sum_{u=1}^r (r_{iu} - \hat{r}_{iu})^2 / s_{iu}^2 \quad (2)$$

Die Gewichtung mit den reziproken Varianzen hat zur Folge, daß genau gemessene Antworten r_{iu} stärker gewichtet werden und sich damit mehr auf die Parameterwerte auswirken als andere Antworten. Durch die gleichzeitige gaschromatographische Bestimmung der Molenbrüche und die Auswertung nach der Flächenprozentmethode ist es durchaus denkbar, daß es Korrelationen zwischen den Fehlern der einzelnen Antworten gibt. Da aber alle Konzentrationen gemäß ihrer Peakfläche bestimmt und nicht aus Bilanzen errechnet wurden, erscheinen diese vernachlässigbar. Auch bei ins Gewicht fallenden Kovarianzen benutzt man diese gewichtete Quadratsummenminimierung als Schätzvorschrift, um unter Berücksichtigung der Besonderheiten von Mehrfach-Antworten noch mit vertretbarem Aufwand Maximum-Likelihood-Schätzwerte zu bekommen /5.1/. Eine zusätzliche Gewichtung ist nicht notwendig, da nur die unter sich gleichwertigen Antworten r_i betrachtet werden. Die Unterschiede in der Größenordnung der r_i sind

bereits durch die Gewichtung mit den Varianzen berücksichtigt.

Die Minimierung der Zielfunktion ψ erfolgt in einem Rechenprogramm mit einer Optimierroutine. Die Startwerte hierfür wurden aus der vorausgegangenen graphischen Auswertung abgeschätzt. Um die Zielfunktion besser zu konditionieren, wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten reparametrisiert:

$$k = \exp(\ln k_T + E/RT - E/RT) \quad (3)$$

5.3 Statistische Beurteilung des Regressionsergebnisses

Die Angabe von Parameterwerten erfordert auch stets eine Beurteilung ihrer Genauigkeit, d.h. eine Abschätzung ihrer Vertrauensintervalle. Diese Untersuchung der Genauigkeit ist hier sowohl für die in Abschnitt 3.1 beschriebene Bestimmung der Reaktionslaufzahlen, als auch für die im vorangehenden Abschnitt behandelten kinetischen Parameter durchzuführen. Beide Aufgaben können mit der gleichen Methode bearbeitet werden.

5.3.1 Modelle mit Einfach-Antworten

Für Modelle mit Einfach-Antworten hat sich die folgende Methode mit der Angabe von Tangentialebenen-Vertrauensintervallen als vernünftiger Kompromiß zwischen Aussagekraft und rechnerischem Aufwand erwiesen. Sie wird z.B. im Dechema-Handbuch /5.1/ beschrieben.

Als Schätzwert für die Standardabweichung des Fehlers s_y

wird die Summe der Quadrate der Abweichungen am Minimum der Zielfunktion Ψ nach Gl.(4) verwendet.

$$s_U^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\eta_i - \hat{\eta}_i)^2}{(n - p)} \quad (4)$$

Zur Berechnung der Präzisionsmatrix A wird das Modell linearisiert, indem numerisch die Jacobi-Matrix J nach Gl.(5) bestimmt wird.

$$J = [\partial \hat{\eta}_i / \partial \beta_k] \approx [\Delta \hat{\eta}_i / \Delta \beta_k] \quad (5)$$

Die Dispersionsmatrix C wird durch Invertierung des Quadrates der Jacobi-Matrix nach Gl.(6) erhalten.

$$C = A^{-1} = [J^T J]^{-1} \quad (6)$$

Die Elemente der Parameterkorrelationsmatrix R werden nach Gl.(7) erhalten.

$$r_{kl} = c_{kl} / (\sqrt{c_{kk}} \sqrt{c_{ll}}) \quad (7)$$

Die individuellen Vertrauensbereiche der Parameter β werden mit Hilfe der t-Verteilung nach Gl.(8) bestimmt.

$$\beta_k = b_k \pm s_U \sqrt{c_{kk}} \cdot t_{\gamma}(n - p) \quad (8)$$

Analog werden die Tangentialebenenvertrauensintervalle mit Hilfe der F-Verteilung nach Gl.(9) erhalten.

$$\beta_k = b_k \pm s_U \sqrt{p \cdot c_{kk} \cdot F_{\gamma}(p, n - p)} \quad (9)$$

Nach Himmelblau /5.5, Eqn. 6.4-4/ können die Vertrauens-

intervalle der Antwort bei einem Variablenvektor x_i nach Gl.(10) bestimmt werden.

$$\hat{\eta}_i = \hat{y}_i + s_{\hat{y}_i} t_{\gamma}(n - p) \quad (10)$$

$$\text{mit } s_{\hat{y}_i} = [J_i \ C \ J_i^T] s_U \quad (11)$$

5.3.2 Modelle mit Mehrfach-Antworten

Für die Behandlung von Modellen mit Mehrfach-Antworten analog zu der obigen Darstellung gibt es in der Literatur keine Hinweise. Lediglich das Determinanten-Kriterium ist auch für Mehrfach-Antworten ausgelegt. Dieses Kriterium hat jedoch zur Voraussetzung, daß die Antworten linear unabhängig sind /5.1/, was im vorliegenden Fall durch die Koppelung über die Stöchiometrie nicht der Fall ist. Dieses Kriterium wird daher hier nicht verwendet.

In einem Beispiel zu /5.1/ werden die Besonderheiten daher durch die folgende Rechenvorschrift berücksichtigt, die aus der Maximum-Likelihood-Funktion ableitbar ist.

Der Schätzwert für die Standardabweichung wird analog zu Gl.(4) aus den Residuen berechnet, die hier jedoch mit den Kehrwerten der Standardabweichung s_{iu} der betreffenden Antwort gewichtet werden, Gl.(12).

$$s_U^2 = \frac{n}{\sum_{i=1}^n} \frac{r}{\sum_{u=1}^r} ((\hat{\eta}_{iu} - \eta_{iu})/s_{iu})^2 / (r \sum_{i=1}^n (l_i - 1) - p) \quad (12)$$

r ist hier die Anzahl der Versuchspunkte, l_i die Zahl der Messungen an einem Versuchspunkt. Bei einem adäquaten Modell hat s_U dann die Größenordnung von 1. In der analog zu Gl.(5) zu bildenden Jacobi-Matrix werden die einzelnen Ele-

mente dann ebenfalls mit dem Kehrwert der Standardabweichung der betreffenden Antwort gewichtet. Die einzelnen Elemente der Präzisionsmatrix A_u für die u -te Antwort werden daher nach Gl.(13) gebildet.

$$a_{kl} = \sum_{i=1}^n j_{il} j_{ik} / s_{iu}^2 \quad (13)$$

Die so erhaltenen Präzisionsmatrizen A_u werden dann zu einer Gesamtpräzisionsmatrix A aufaddiert, Gl.(14).

$$A = \sum_{u=1}^r A_u \quad (14)$$

Durch die Invertierung analog zu Gl.(6) würde sich unter gleicher Gewichtung bei einer Einfach-Antwort die Gewichtung wieder aufheben, im vorliegenden Fall wird jedoch die unterschiedliche Meßgenauigkeit der einzelnen Versuche und der einzelnen Antworten berücksichtigt. Die Vertrauensintervalle werden dann analog zu den Gl.(8) - (9) berechnet, wobei statt $n - p$ jetzt

$$r \sum_{i=1}^n (l_i - 1) - p \quad (15)$$

Freiheitsgrade vorliegen. Es gehen bei r Versuchspunkten nur $l_i - 1$ Wiederholmessungen ein, da die Versuchsantwort bereits aus einer Mittelung hervorgegangen ist.

Alternativ zu dem oben beschriebenen Verfahren wäre es denkbar, jede einzelne Mehrfach-Antwort wie eine Einfach-Antwort zu behandeln. Wenn ein Parameter zu einer einzelnen Mehrfach-Antwort keinen Beitrag leistet, erscheint in der betreffenden Spalte der Jacobi-Matrix dann ein Nullvektor. Die Genauigkeit des betreffenden Parameters kann aus dieser Antwort dann selbstverständlich nicht abge-

schätzt werden. Die Genauigkeit der Parameter wird dann aus den verschiedenen Mehrfach-Antworten auch entsprechend unterschiedlich beurteilt. Eine Vergleichsrechnung hat gezeigt, daß diese Vorgehensweise geringfügig engere Vertrauensintervalle ergibt als das oben beschriebene Verfahren.

5.3.3 Lack-of-fit-Test

Um zu entscheiden, ob das gewählte Modell die experimentellen Versuchsantworten adäquat wiedergibt, kann auch bei Modellen mit Mehrfach-Antworten ein Lack-of-fit-Test durchgeführt werden /5.5, Ch. 5-5/. Hierzu wird das Verhältnis der Varianzen auf Grund von Modellschwäche zu den Varianzen auf Grund von Meßfehlern einem F-Test unterzogen. Für den vorliegenden Fall ist dieser Test folgendermaßen zu modifizieren:

Die über alle Antworten r und Versuchspunkte n gebildete Varianz auf Grund der Modellschwäche (Residuen) lautet

$$s_R^2 = \sum_{u=1}^r \sum_{i=1}^n l_i (\eta_{iu} - \hat{\eta}_{iu}) / (r \sum_{i=1}^n (l_i - 1) - p) \quad (16)$$

Die analog dazu gebildete Varianz auf Grund von Meßfehlern (Error) lautet

$$s_E^2 = \sum_{u=1}^r \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^{l_i} (\eta_{iul} - \eta_{iu}) / (r \sum_{i=1}^n (l_i - 1)) \quad (17)$$

Da jedoch nicht sämtliche Versuche, sondern nur die Mittelwerte η_{iu} und Standardabweichungen s_{iu} nach Gl.(18)

$$s_{iu}^2 = \sum_{l=1}^{l_i} (\eta_{iul} - \eta_{iu}) / (l_i - 1) \quad (18)$$

an jedem Versuchspunkt zur Auswertung verwendet werden, kann statt Gl.(17) die Gl.(19) verwendet werden.

$$s_E^2 = \frac{r}{\sum_{u=1}^r} \frac{\sum_{i=1}^n s_{iu}^2 (l_i - 1)}{\sum_{i=1}^n (l_i - 1)} \quad (19)$$

Damit stehen alle Daten für den F-Test nach der Bedingung (18) zur Verfügung.

$$s_R^2 / s_E^2 \leq F_{\gamma}(r \sum_{i=1}^n (l_i - 1) - p, \quad r \sum_{i=1}^n (l_i - 1)) \quad (20)$$

Ist der Quotient kleiner als der Tabellenwert von F_{γ} , kann das Modell als adäquat angesehen werden.

5.4 Beschreibung des Rechenprogramms zur Versuchsauswertung

Das Rechenprogramm ist ein wesentliches Hilfsmittel bei der simultanen Behandlung komplexer Reaktionssysteme. Vor dem Computer-Zeitalter schrieb Corrigan /5.6/ im Jahr 1955: "The case in which several chemical reactions are taking place simultaneously is much more difficult to analyze. There is no instance in the literature where a complete kinetic analysis has been made of such a case."

Mit dem Rechenprogramm werden folgende Aufgaben behandelt:

1. Aufstellen der stöchiometrischen Matrix der Schlüsselreaktionen
2. Bilanzierung der Konzentrationsmessungen unter Beachtung der stöchiometrischen Randbedingungen
3. Berechnung der Stoffänderungsgeschwindigkeiten mit Hilfe des Differential-Kreislaufreaktormodells
4. Anpassung der kinetischen Parameter für ein vorgegebenes

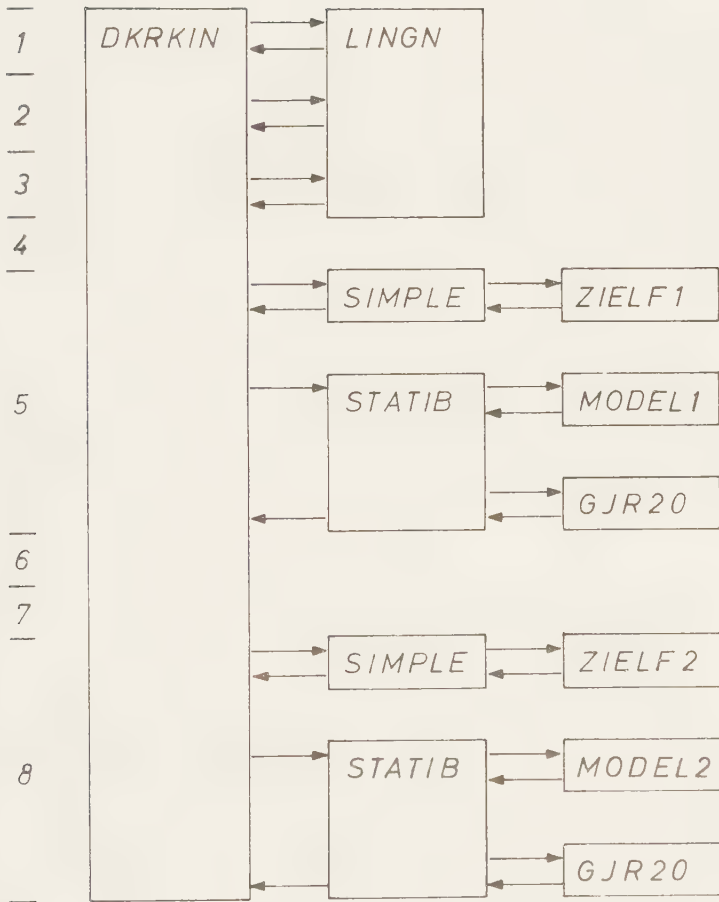


Abb. 5-2 Struktur des Rechenprogramms

Reaktionsmodell

5. Statistische Beurteilung der Ergebnisse von 2. und 4.

Das Rechenprogramm ist allgemein verwendbar für die Umsatzbilanzierung an beliebigen Reaktoren und für kinetische Untersuchungen an Differential-Kreislaufreaktoren. Der die Statistik betreffende Teil ist völlig allgemein gehalten.

5.4.1 Programmstruktur

Die einzelnen Programmteile sind in Abb. 5-2 dargestellt. Die Rechtecke stellen dabei das Haupt- und die verschiedenen Unterprogramme dar. Nach rechts sind die Programmebenen, nach unten ist der zeitliche Ablauf aufgetragen.

5.4.2 Beschreibung der Programmteile

5.4.2.1 Hauptprogramm DKRKIN

Das Hauptprogramm führt die Ein- und Ausgabe der Daten durch, steuert den Programmablauf und übernimmt die nur einmalig zu durchlaufenden Teile der Rechenarbeit. Die einzulesenden Daten sind in Abschnitt 5.4.3 aufgelistet. In den einzelnen Programmabschnitten werden die folgenden Aufgaben ausgeführt:

- 1) Einlesen der Steuerparameter und der Element-Spezies-Matrix. Es wird überprüft, ob die Wahl der Schlüsselkomponenten zulässig ist, d.h. ob die Spalten der Nichtschlüsselkomponenten in der Element-Spezies-Matrix linear unabhängig sind.

```

ELEMENT-SPECIES-MATRIX BETACH(I,J)
0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 4.0
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 10.0
0.0 2.0 0.0 1.0 2.0 1.0 3.0
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0

RANG: 4 SCHLUESSELKOMponentEN: 3

NICHTSCHLUESSELKOMponentEN
0.0 0.0 0.0 0.0 1.0
0.0 0.0 2.0 0.0 0.0
0.0 2.0 0.0 1.0 2.0
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0

SCHLUESSELKOMponentEN
1.0 4.0 4.0
0.0 2.0 10.0
0.0 0.0 3.0
0.0 0.0 0.0

TEILINVERSE DER ELEMENT-SPECIES-MATRIX (NICHTSCHLUESSELKOMponentEN)
-1.0 0.0 0.0 0.0 0.50
-1.0 0.0 -0.25 0.50 0.00
0.0 0.0 -0.50 0.00 0.00
1.0 0.0 0.00 0.00 0.00

STOECHIOMETRISCHE MATRIX NUC(I,J) DER SCHLUESSELREAKTIONEN
0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
0.50 0.0 0.50
0.0 0.0 -1.0 0.0
-1.0 0.0 -4.0 0.0
0.0 0.0 0.0 0.0
1.0 0.0 1.0 0.0

```

Abb. 5-3 Erzeugte stöchiometrische Matrix
der Schlüsselreaktionen

- 2) Falls die Wahl der Schlüsselkomponenten nicht zulässig ist, werden Schlüsselkomponenten vorgeschlagen.
- 3) Bestimmung der stöchiometrischen Matrix der Schlüsselreaktionen nach Gl.(3-14). Der Ausdruck dieser Matrix ist in Abb. 5-3 gezeigt.
- 4) Einlesen der Molenbrüche von Zu- und Ablauf, sowie der zugehörigen Standardabweichung.
- 5) Abschätzung der Molzahländerung nach Gl.(3-3), Ermittlung der Startwerte der Reaktionslaufzahlen nach Gl.(3-15), Aufruf des Optimierprogramms, Bestimmung der Molenbrüche und Pseudomolenbrüche nach Gl.(3-8), Ausdruck der Ergebnisse und Aufruf der statistischen Beurteilung. Falls nur eine Bilanzierung gewünscht ist, Rücksprung nach 4).
- 6) Einlesen der Reaktorparameter, Berechnung der Stoffänderungsgeschwindigkeiten nach Gl.(3-20) bzw. Gl.(3-32).
- 7) Berechnung von Reaktorparametern wie Verweilzeit, Bettporosität etc., Ausdruck der Ergebnisse.
- 8) Einlesen der stöchiometrischen Matrix und der Parameter-Startwerte für das kinetische Modell, Aufruf des Optimierprogramms und Ausdruck der Ergebnisse.

Als Beispiel für die Auswertung eines Versuchspunktes dient der Rechnerausdruck Abb. 5-4.

5.4.2.2 Unterprogramm LINGN

Dieses Unterprogramm wurde der Programmbibliothek entnommen. Es bearbeitet Probleme der linearen Algebra und wird hier zur Rangbestimmung, Bildung von Teilinversen und line-

ar unabhängiger Spalten eingesetzt. Dieses Unterprogramm ist eine Weiterentwicklung einer veröffentlichten Programmbeschreibung /5.7/.

5.4.2.3 Unterprogramm SIMPLE

Mit diesem der ZDO-Programmbibliothek entnommenen Unterprogramm /5.8/ wird das Minimum einer Zielfunktion mit Hilfe der verbesserten Simplex-Methode nach Nelder und Mead gesucht. Es benötigt keine Ableitungen und arbeitet bis zu einer begrenzten Variablenzahl sehr zuverlässig.

5.4.2.4 Unterprogramm ZIELF1

Dieses Unterprogramm enthält die zu minimierende Zielfunktion nach Gl.(3-16), in der die Differenz zwischen den gemessenen und den nach Gl.(3-8) berechneten Molenbrüchen durch Anpassung der Reaktionslaufzahlen minimiert wird.

5.4.2.5 Unterprogramm STATIB

Dieses für eine allgemeine Verwendung abgefaßte Unterprogramm dient der statistischen Beurteilung von Parametern, die durch Anpassung an ein nichtlineares Modell mit Mehrfach-Antworten erhalten wurden. In den einzelnen Abschnitten werden folgende Aufgaben ausgeführt:

- 1) Bestimmung eines Schätzwertes für die Standardabweichung des Fehlers nach Gl.(5-12), für die Varianz auf Grund der Modellschwäche nach Gl.(5-16) und für die Varianz

auf Grund von Meßfehlern nach Gl.(5.19). Mit den ermittelten Werten wird ein Lack-of-fit-Test nach der Bedingung (5-20) durchgeführt. Die zur statistischen Beurteilung wichtigen Parameter werden ausgedruckt. Der Quotient s_R^2/s_E^2 ist mit dem Tabellenwert der F-Verteilung mit den ausgedruckten Freiheitsgraden zu vergleichen.

- 2) Numerische Bestimmung der Jacobi-Matrix der u-ten Antwort nach Gl.(5-5).
- 3) Besetzen und Gewichten der Präzisionsmatrix für die u-te Antwort nach Gl.(5-13).
- 4) Aufsummieren der Präzisionsmatrizen aller Antworten zu einer Gesamtpräzisionsmatrix nach Gl.(5-14) und Ausdruck.
- 5) Bildung der Dispersionsmatrix nach Gl.(5-6) und Ausdruck.
- 6) Da die Invertierung auf numerische Schwierigkeiten stoßen kann, wird das Matrizenprodukt AC ausgedruckt. An Hand der Abweichungen von der Einheitsmatrix ist eine Kontrolle der Invertierung möglich.
- 7) Berechnung und Ausdruck der Parameterkorrelationsmatrix nach Gl.(5-7).
- 8) Berechnung und Ausdruck der individuellen Vertrauensintervalle nach der modifizierten Gl.(5-8).
- 9) Berechnung und Ausdruck der Tangentialebenen-Vertrauensintervalle nach der modifizierten Gl.(5-9).
- 10) Bildung eines Satzes von mittleren Variablen, für den die Vertrauensintervalle für den Erwartungswert abhängiger Variablen berechnet und ausgedruckt werden.

Zur Durchführung von STATIB werden die Unterprogramme GJR20 zur Matrizeninvertierung und MODEL1 benötigt, welches das der Anpassung zu Grunde liegende Modell $\hat{\eta} = f(\beta_1, x_1)$ enthält.

5.4.2.6 Unterprogramm GJR20

Da die Präzisionsmatrix häufig schlecht konditioniert ist, sind allgemeine Invertierungsprogramme meist nicht ausreichend. Da hier jedoch symmetrische Matrizen vorliegen, kann das Verfahren nach Gauß-Jordan-Rutishauser /5.9/ mit Pivot-suche und Zeilen- und Spaltentausch eingesetzt werden. Das Programm arbeitet mit doppelter Genauigkeit.

5.4.2.7 Unterprogramm MODEL1

Dieses Unterprogramm enthält das Bilanzierungsmodell, das an dieser Stelle einfach aus Gl.(3-8) besteht.

5.4.2.8 Unterprogramm ZIELF2

Für die Ermittlung der kinetischen Daten ist in der Zielfunktion die gewichtete Differenz zwischen den experimentell bestimmten Stoffänderungsgeschwindigkeiten und den aus dem Reaktionsmodell berechneten Stoffraten nach Gl.(5-2) zu minimieren.

5.4.2.9 Unterprogramm MODEL2

Analog zu MODEL1 ist an dieser Stelle das kinetische Modell zur Berechnung der Stoffänderungsgeschwindigkeiten enthalten.

5.4.3 Eingabedaten

Die einzulesenden Datenkarten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

No.	Inhalt	Format	Bedeutung
0			Rechnerspezifische Parameter zur Ablage von Zwischenergebnissen auf Magnetplatte
1	NST, NSTOK, EPS TGAMMA, FGAMMA	2I2 E16.6 2F10.5	Steuerparameter NST=1: Massenbilanz prüfen und korrigieren NST=2: Auswertung Differential-Kreislaufreaktor NST=3: Anpassung kinetischer Parameter NSTOK=1: Anpassung mit korrigierten Werten NSTOK=2: Anpassung mit originalen Meßwerten Rechnerngenauigkeit Statistische Größen (Tabellenwerte)
2	L, N	2I2	L: Anzahl der Elemente N: Anzahl der Spezies (incl. Inertstoffe)
3.1 . 3.N	BETA(H,I), H=1,L	10F4.2	Element-Spezies-Matrix β_{hi} (1 Spezies $\hat{=}$ 1 Karte)
4	XO(I), I=1,N	8E10.5	Zulaufmolenbrüche incl. Inert

No.	Inhalt	Format	Bedeutung
5	X(I), I=1,N	8E10.5	Ablaufmolenbrüche incl. Inert
6	SIUI(I), I=1,N	8E10.5	Standardabweichung von x_i
7	FO WKAT RHOSCH RHOPEL PG TK PHI	8E10.5	F Gesamter Zulauf W ⁰ Katalysatormasse g ^b Katalysatorschüttdichte g ^b Katalysatorpellettdichte P ^p Gesamtdruck T Temperatur Reaktionszone ψ Kreislaufverhältnis (Datenkarte 7 entfällt bei NST=1)
4a	s.o.	s.o.	Datenkarten analog zu 4 - 7
5a			für alle weiteren Versuchs-
6a			punkte
7a			
.			
.			Ende für NST=2
8	Leerkarte		Indikator: Alle Versuche ein- gelesen
9	NPAR	I2	Anzahl der Parameter im kine- tischen Modell
	NITER	I6	Maximale Iterationszahl
	M	I2	Anzahl kinetischer Reaktionen
	TGAMMA, FGAMMA	2F10.5	Statistische Größen t_γ , F_γ (Tabellenwerte)
10	LAMBDA(K), K=1,NPAR	8E10.5	Startwerte für die Parame- teranpassung
11	NUE(I,J), I=1,N	10F4.2	Stöchiometrische Matrix der kinetischen Reaktionen (1 Reaktion $\hat{=}$ 1 Karte)

Das Rechenprogramm ist im Rechenzentrum des Instituts
für Technische Chemie hinterlegt.

5.5 Ergebnisse der kinetischen Analyse

Die bereits in Abschnitt 4.1 beschriebenen Probleme bei der Modellierung redundanter Reaktionssysteme machen sich bei der numerischen Bestimmung der kinetischen Parameter durch Anpassung verstärkt bemerkbar. So kann ein im Vergleich zur stets unbekannten, wahren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu kleiner Parameterwert meist durch einen entsprechend größeren Wert in einer anderen Reaktion kompensiert werden. Diese starke Korrelation zwischen den Parametern verursacht eine schlechte Konditionierung des Regressionsproblems. Diese Korrelationen bestehen sowohl aus der bekannten Wechselwirkung zwischen Stoßfaktor und Aktivierungsenergie als auch zwischen den Geschwindigkeitskonstanten untereinander, die ihrerseits wieder mit den Adsorptionskonstanten korreliert sind. Die anfänglichen Versuche, alle Parameter simultan mit Startwerten aus der graphischen Auswertung anzupassen, führten wegen dieser schlechten Konditionierung zu keinem befriedigenden Satz von Parameterwerten. Die Geschwindigkeitskonstanten von redundanten Reaktionen wurden bei der Anpassung häufig so verändert, daß diese Reaktionen nicht mehr abliefen.

Da ganz verschiedene Kombinationen von Parameterwerten zu beinahe gleichen Werten der Zielfunktion führten, mußte die Anpassung schrittweise vorgenommen werden, d.h. es wurden jeweils nur einige, gezielte Versuche zur Anpassung bestimmter Parameter herangezogen.

Zu Beginn wurden nur Versuche auf einem Temperaturniveau ($\bar{T} = 751 \text{ K}$) unter MSA-Kondensation verwendet, um anschließend die Geschwindigkeitskonstanten der 3 von Butan ausgehenden Parallelreaktionen zu bestimmen.

Es wurden folgende Werte erhalten:

j	$-\ln k_j$	Individuelle Vertrauensbereiche
1	11,008	$\pm 0,858 \%$
2	12,257	$\pm 0,856 \%$
3	12,747	$\pm 0,312 \%$

Da zwischen den 3 Parametern keine Redundanz besteht, ist die Korrelation gering und die Vertrauensbereiche (Konfidenzzahl $\gamma = 95 \%$) fallen sehr eng aus.

Anschließend wurden weitere Versuche bei der gleichen Temperatur ohne MSA-Kondensation herangezogen, die Konstanten der Parallelreaktionen 2 und 3 festgehalten und die Konstanten der Folgereaktionen 1, 4 und 5 bestimmt:

j	$-\ln k_j$	Individuelle Vertrauensbereiche
1	11,184	$\pm 15,40 \%$
4	7,020	$\pm 12,43 \%$
5	5,953	$\pm 12,18 \%$

Die starke Korrelation der Parameter (kleinstes Element der Korrelationsmatrix: 0,94) macht sich deutlich in den vergrößerten Vertrauensbereichen bemerkbar.

Mit sämtlichen Versuchen wurden danach die Aktivierungsenergien bestimmt. Zunächst wurden die Aktivierungsenergien für die MSA-Bildungsreaktion und gemeinsam für alle Reaktionen zur Totaloxidation ermittelt:

j	E_j/R	Individuelle Vertrauensbereiche
1	11352,7	$\pm 17,93 \%$
2-5	5992,7	$\pm 18,01 \%$

Ein Versuch, alle 5 Aktivierungsenergien zu bestimmen, ergab extreme Parameterwerte bei einer nur geringfügigen Verringerung der Quadratsumme. Bei einer Zusammenfassung zu 3 Aktivierungsenergien (MSA-Bildung, Totaloxidation jeweils von Butan und MSA) ergaben sich zwar vernünftige Parameterwerte ($E_1/R = 11414$, $E_{2,3}/R = 5608$, $E_{4,5}/R = 8664$ K), jedoch konnte eine statistische Beurteilung nicht mehr durchgeführt werden. Wegen des geringen Einflusses von $E_{4,5}$ wurden die betreffenden Elemente der Präzisionsmatrix so klein, daß die numerische Invertierung dieser Matrix unsinnige Werte ergab. Da dieser Parameterwert aus den vorhandenen Daten nicht mit einem vernünftigen Vertrauensintervall angebbbar ist, wurden die Aktivierungsenergien sämtlicher Reaktionen zur Totaloxidation zusammengefaßt belassen.

Wiederum bei festgehaltenen sonstigen Parametern wurden die nächsten Werte bestimmt, nämlich die beiden Adsorptionskonstanten und die gebrochene Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff. Die Ergebnisse lauten:

Individuelle Vertrauensbereiche

b_1	473,8	$\pm$	3,61 %
b_2	1708,1	$\pm$	2,75 %
n	0,3344	$\pm$	0,44 %

Die letzten noch anzupassenden Parameter betreffen die Alterung des Katalysators. Aus einer Auftragung der Verhältnisse von gemessenen zu berechneten Bildungsgeschwindigkeiten über die Zeit (d.h. über die Versuchsnummern) war zu entnehmen, daß die Abnahme der MSA-Bildung und der Totaloxidation am besten durch eine lineare Alterungsfunktion zu beschreiben ist, was auch dem vermuteten Alterungs-

mechanismus entspricht (siehe Abschnitt 6.4). Außerdem zeigte sich, daß ab den Versuchen bei erhöhter Temperatur ($T > 770 \text{ K}$) die MSA-Bildung auf ca. 75 % des vorherigen Wertes abfiel. Hier scheint die höhere Temperatur Ursache eines weiteren Desaktivierungsvorgangs zu sein. Beide Effekte wurden bereits ab der Auswertung mit sämtlichen Versuchen in die Modellierung mit den Schätzwerten aus der graphischen Auswertung einbezogen. Die Anpassung hatte das Ergebnis:

Individuelle Vertrauensbereiche

α_1 (MSA-Bildung)	0,00365	16,95 %
α_1 (Totaloxidation)	0,00334	7,50 %
Temperatur-Desakt.	0,73588	2,54 %

Da sich beide Alterungskoeffizienten nur gering unterscheiden, wurden sie zu einem Parameter zusammengefaßt.

Nach der schrittweisen Parameteranpassung sollte ein Satz von Werten vorliegen, der so nahe am Optimum liegt, daß auch eine simultane Anpassung aller 12 Parameter zu sinnvollen Ergebnissen führt. Dies ist jetzt in der Tat der Fall. Mit den obigen Zahlen als Startwerte wurde eine weitere Senkung der gewichteten Quadratsumme erreicht, wobei sich die meisten Parameter nur geringfügig änderten.

Sämtliche Ergebnisse sind dem Rechnerausdruck Abb. 5-5 zu entnehmen:

Für alle Versuche sind die Konzentrationen, die experimentellen und berechneten Bildungsgeschwindigkeiten und deren Standardabweichungen in der Reihenfolge N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , CO , $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ und C_4H_{10} aufgelistet. Wie nach der Analysengenauigkeit zu erwarten ist, werden die Bildungsgeschwindig-

keiten von MSA am genauesten angepaßt, während die CO- und CO₂-Bildung gelegentlich größere Abweichungen aufweist. Im Lack-of-Fit-Test liegt das Verhältnis der Varianzen von Modellschwäche zu Meßfehlern unter 1, so daß das verwendete kinetische Modell als adäquat angesehen werden kann.

Die zur statistischen Beurteilung der Parameter ermittelte Präzisionsmatrix und die Dispersionsmatrix sind ebenfalls ausgedruckt. Aus der Parameterkorrelationsmatrix ist zu entnehmen, daß die wichtigen kinetischen Größen untereinander sehr hoch korreliert sind. Die Vertrauensbereiche der Parameter (Konfidenzzahl $\gamma = 95\%$) sind dann in der Reihenfolge $-\ln k_1 \dots -\ln k_5$ (bei 751 K), E_1/R , E_{2-5}/R , b_1 , b_2 , n , α_1 und temperaturbedingte Desaktivierung aufgelistet. Wie man sieht, hat die Reparametrisierung der Geschwindigkeitskonstanten eine gleichmäßige Verteilung der Vertrauensintervalle zwischen Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien zur Folge. Der Alterungskoeffizient von 0,00282 (1/Versuchspunkt) entspricht bei einer durchschnittlichen Betriebszeit von ca. 11 h pro Versuchspunkt einem Wert von $0,00025 \text{ h}^{-1}$. Die Vertrauensintervalle für die mit diesem Modell berechneten Bildungsgeschwindigkeiten wurden für den Konzentrations- und Temperaturschwerpunkt ermittelt, also an der Stelle, wo die Vertrauensintervalle am engsten sind. Wegen der großen Zahl der Versuche fallen diese sehr eng aus.

Es ist dabei jedoch zu beachten, daß diese Intervalle in Folge der Linearisierung der stark nichtlinearen Funktionen die Verhältnisse nur in sehr grober Näherung wiedergeben können. Im Ergebnis der statistischen Beurteilung macht sich auch nicht bemerkbar, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Folgereaktionen mit geringerer Sicherheit bestimmt werden konnten als die der von Butan ausgehenden

Abb. 5-5 Ergebnisse und Auswertung der Untersuchung

NACH PARAMETERANPASSUNG

VERSUCHSPUNKT 1 MIT 5 VERSUCHEN, TEMPERATUR: 751.000		
CI [KMOL/M3]	0.13674E-01	0.34329E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.15821E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.15287E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.10205E-05	0.47764E-06
VERSUCHSPUNKT 2 MIT 5 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 750.230		
CI [KMOL/M3]	0.13536E-01	0.32600E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.25529E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.26193E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.60932E-06	0.67846E-07
VERSUCHSPUNKT 3 MIT 8 VE SUCHEN, TEMPERATUR: 750.800		
CI [KMOL/M3]	0.13331E-01	0.30749E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.36152E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.34515E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.71510E-06	0.54955E-06
VERSUCHSPUNKT 4 MIT 8 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 751.050		
CI [KMOL/M3]	0.13173E-01	0.29555E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.42358E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.41553E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.19947E-06	0.39215E-06
VERSUCHSPUNKT 5 MIT 7 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 752.000		
CI [KMOL/M3]	0.12989E-01	0.27963E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.51230E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.47160E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.44236E-06	0.53734E-06
VERSUCHSPUNKT 6 MIT 5 VERSUCHEN, TEMPERATUR: 751.000		
CI [KMOL/M3]	0.13674E-01	0.34329E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.15821E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.15287E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.10205E-05	0.47764E-06
VERSUCHSPUNKT 7 MIT 5 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 750.230		
CI [KMOL/M3]	0.13536E-01	0.32600E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.25529E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.26193E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.60932E-06	0.67846E-07
VERSUCHSPUNKT 8 MIT 8 VE SUCHEN, TEMPERATUR: 750.800		
CI [KMOL/M3]	0.13331E-01	0.30749E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.36152E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.34515E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.71510E-06	0.54955E-06
VERSUCHSPUNKT 9 MIT 8 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 751.050		
CI [KMOL/M3]	0.13173E-01	0.29555E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.42358E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.41553E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.19947E-06	0.39215E-06
VERSUCHSPUNKT 10 MIT 7 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 752.000		
CI [KMOL/M3]	0.12989E-01	0.27963E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.51230E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.47160E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.44236E-06	0.53734E-06

VERSUCHSPUNKT 6 MIT 6 VERSUCHEN, TEMPERATUR: 751.600
 CI [KMOL/M3] 0.12844E-01 0.26949E-02 0.76897E-03 0.13838E-03 0.21424E-03 0.74804E-04 0.97666E-03
 RI [KMOL/S KG] GEN 0.00000E+00-0.56262E-05 0.3734E-05 0.18144E-05 0.1694E-05 0.5962E-06-0.1288E-05
 RI [KMOL/S KG] BER 0.00000E-00-0.51423E-05 0.5220E-05 0.91923E-06 0.1343E-05 0.59788E-06-0.11736E-05
 STANDARDABWEICHUNG 0.13862E-05 0.24940E-06 0.13732E-06 0.46543E-07 0.3143E-06 0.21992E-07 0.20666E-06

VERSUCHSPUNKT 7 MIT 7 VERSUCHEN, TEMPERATUR: 751.300
 CI [KMOL/M3] 0.12706E-01 0.26213E-02 0.88394E-03 0.13852E-03 0.22827E-03 0.84167E-04 0.10222E-02
 RI [KMOL/S KG] GEN 0.00000E-00-0.5917E-05 0.60979E-05 0.9957E-06 0.17464E-05 0.66738E-06-0.1338E-05
 RI [KMOL/S KG] BER 0.00000E-00-0.55148E-05 0.56679E-05 0.96836E-06 0.1463E-05 0.6688E-06-0.1266E-05
 STANDARDABWEICHUNG 0.24357E-06 0.37803E-06 0.18538E-06 0.68525E-07 0.54933E-07 0.3559E-07 0.1549E-06

VERSUCHSPUNKT 8 MIT 8 VERSUCHEN, TEMPERATUR: 748.350
 CI [KMOL/M3] 0.12621E-01 0.25874E-02 0.81862E-03 0.12786E-03 0.21528E-03 0.90372E-04 0.12178E-02
 RI [KMOL/S KG] GEN 0.00000E+00-0.59839E-05 0.61984E-05 0.97172E-06 0.1698E-05 0.7127E-06-0.1386E-05
 RI [KMOL/S KG] BER 0.00000E-00-0.56295E-05 0.57982E-05 0.96139E-06 0.1451E-05 0.69567E-06-0.1298E-05
 STANDARDABWEICHUNG 0.52406E-06 0.48694E-06 0.21798E-06 0.42782E-07 0.18123E-06 0.6784E-07 0.5886E-06

VERSUCHSPUNKT 9 MIT 7 VERSUCHEN, TEMPERATUR: 749.150
 CI [KMOL/M3] 0.12467E-01 0.25177E-02 0.85883E-03 0.12777E-03 0.21729E-03 0.97818E-04 0.1387E-02
 RI [KMOL/S KG] GEN 0.00000E-00-0.62205E-05 0.64572E-05 0.97281E-06 0.17188E-05 0.77741E-06-0.1441E-05
 RI [KMOL/S KG] BER 0.00000E-00-0.59634E-05 0.61598E-05 0.99493E-06 0.15817E-05 0.7578E-06-0.1339E-05
 STANDARDABWEICHUNG 0.93382E-06 0.51645E-06 0.25687E-06 0.4236E-07 0.4236E-07 0.1286E-07 0.95528E-07

VERSUCHSPUNKT 10 MIT 8 VERSUCHEN, TEMPERATUR: 758.350
 CI [KMOL/M3] 0.12285E-01 0.23989E-02 0.91989E-03 0.14472E-03 0.24803E-03 0.18216E-03 0.15374E-02
 RI [KMOL/S KG] GEN 0.00000E-00-0.68841E-05 0.78328E-05 0.11114E-05 0.19286E-05 0.81688E-06-0.1567E-05
 RI [KMOL/S KG] BER 0.00000E-00-0.62675E-05 0.64884E-05 0.10283E-05 0.15427E-05 0.82117E-06-0.14619E-05
 STANDARDABWEICHUNG 0.27803E-06 0.13153E-06 0.3254E-06 0.28182E-07 0.68814E-07 0.76882E-08 0.12519E-06

VERSUCHSPUNKT 11 MIT 7 VE. SUCHEN, TEMPERATUR: 757.368							
CI [KMOL/M3]	0.11586E-01	0.20123E-02	0.11328E-02	0.16711E-03	0.28988E-03	0.13385E-03	0.21451E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.85134E-05	0.88522E-05	0.13082E-05	0.23299E-05	0.10761E-05	0.19857E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.75355E-05	0.78681E-05	0.11376E-05	0.17132E-05	0.10741E-05	0.17688E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.79892E-07	0.16873E-06	0.93261E-06	0.70077E-07	0.20964E-07	0.14356E-08	0.70628E-07
VERSUCHSPUNKT 12 MIT 5 VE. SUCHEN, TEMPERATUR: 739.008							
CI [KMOL/M3]	0.14521E-01	0.35622E-02	0.33011E-03	0.62842E-04	0.83936E-04	0.51763E-05	0.31211E-03
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.22798E-05	0.23852E-05	0.45356E-06	0.66668E-06	0.22565E-06	0.50616E-06
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.23657E-05	0.23987E-05	0.45857E-06	0.74298E-06	0.22423E-06	0.52459E-06
STANDARDABWEICHUNG	0.12289E-05	0.98576E-06	0.52938E-06	0.35899E-08	0.66851E-07	0.11508E-06	0.22705E-07
VERSUCHSPUNKT 13 MIT 6 VERSUCHEN, TEMPERATUR: 741.008							
CI [KMOL/M3]	0.14032E-01	0.31992E-02	0.58031E-03	0.72848E-04	0.11392E-03	0.10212E-04	0.81040E-03
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.41448E-05	0.43818E-05	0.53159E-06	0.90773E-06	0.64565E-06	0.10055E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.42476E-05	0.43685E-05	0.73867E-06	0.11832E-05	0.49404E-06	0.97258E-06
STANDARDABWEICHUNG	0.29497E-06	0.20494E-06	0.39218E-07	0.31551E-07	0.24917E-07	0.50120E-07	0.11205E-06
VERSUCHSPUNKT 14 MIT 6 VERSUCHEN, TEMPERATUR: 747.338							
CI [KMOL/M3]	0.13338E-01	0.26931E-02	0.60312E-03	0.12716E-03	0.21411E-03	0.15747E-04	0.16797E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.66891E-05	0.69936E-05	0.97214E-06	0.17047E-05	0.91197E-06	0.15811E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.62428E-05	0.65121E-05	0.93481E-06	0.15143E-05	0.86266E-06	0.14749E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.41577E-06	0.30077E-06	0.11721E-06	0.33468E-07	0.18577E-06	0.71654E-07	0.25005E-06
VERSUCHSPUNKT 15 MIT 8 VERSUCHEN, TEMPERATUR: 747.808							
CI [KMOL/M3]	0.12756E-01	0.24899E-02	0.62378E-03	0.12699E-03	0.21989E-03	0.19293E-04	0.24193E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.71253E-05	0.74915E-05	0.97055E-06	0.17480E-05	0.10233E-05	0.17030E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.70887E-05	0.73555E-05	0.98448E-06	0.15954E-05	0.10326E-05	0.16776E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.88689E-06	0.44480E-06	0.11928E-06	0.83596E-07	0.46147E-07	0.15988E-06	0.57353E-06

VERSUCHSPUNKT 16 MIT 5 VE SUCHEN, TEMPERATUR: 765.500							
CI [KMOL/M3]	0.13949E-01	0.32040E-02	0.48505E-03	0.106355E-03	0.13340E-03	0.30302E-04	0.26397E-03
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.37123E-05	0.36949E-05	0.83727E-06	0.11030E-05	0.31738E-06	0.08245E-06
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.30310E-05	0.30370E-05	0.61642E-06	0.91706E-06	0.20303E-06	0.66048E-06
STANDARDABWEICHUNG	0.25359E-06	0.17345E-06	0.76667E-07	0.70769E-07	0.56918E-07	0.57058E-08	0.49338E-07
VERSUCHSPUNKT 17 MIT 5 VE SUCHEN, TEMPERATUR: 776.000							
CI [KMOL/M3]	0.1352E-01	0.27231E-02	0.83563E-03	0.16242E-03	0.21204E-03	0.04305E-04	0.70781E-03
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.66622E-05	0.67439E-05	0.13279E-05	0.17890E-05	0.71195E-06	0.14912E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.63927E-05	0.65377E-05	0.11342E-05	0.16708E-05	0.72080E-06	0.14641E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.11302E-05	0.14154E-06	0.90407E-06	0.43346E-07	0.08089E-07	0.41636E-07	0.20140E-06
VERSUCHSPUNKT 18 MIT 5 VE SUCHEN, TEMPERATUR: 777.550							
CI [KMOL/M3]	0.12458E-01	0.22731E-02	0.10796E-02	0.20233E-03	0.29742E-03	0.10660E-03	0.15250E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.87499E-05	0.90095E-05	0.16002E-05	0.25208E-05	0.90706E-06	0.19393E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.76543E-05	0.78473E-05	0.13624E-05	0.20525E-05	0.09468E-06	0.17404E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.16096E-05	0.12694E-05	0.53077E-06	0.73120E-07	0.19167E-06	0.43641E-07	0.21370E-06
VERSUCHSPUNKT 19 MIT 6 VE SUCHEN, TEMPERATUR: 778.000							
CI [KMOL/M3]	0.11901E-01	0.20761E-02	0.11321E-02	0.20766E-03	0.27730E-03	0.12470E-03	0.22122E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.91731E-05	0.93503E-05	0.17276E-05	0.23590E-05	0.10605E-05	0.20822E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.85737E-05	0.80542E-05	0.14200E-05	0.21656E-05	0.10006E-05	0.19000E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.36712E-06	0.20308E-06	0.31400E-06	0.66346E-07	0.10072E-06	0.43199E-07	0.20199E-06
VERSUCHSPUNKT 20 MIT 4 VE SUCHEN, TEMPERATUR: 765.900							
CI [KMOL/M3]	0.13993E-01	0.33787E-02	0.37957E-03	0.50017E-04	0.10031E-03	0.02070E-05	0.20702E-03
RI [KMOL/S KG] GEM	0.00000E-00	0.27236E-05	0.20127E-05	0.44003E-06	0.90005E-06	0.20377E-06	0.61529E-06
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.20349E-05	0.20472E-05	0.59099E-06	0.94910E-06	0.23049E-06	0.6153E-06
STANDARDABWEICHUNG	0.39513E-06	0.13040E-06	0.47622E-07	0.60263E-08	0.40050E-07	0.34161E-08	0.54551E-08

6 VERSUCHEN, TEMPERATUR! 779,600									
VERSUCHSPUNKT 21 MIT	CI [KMOL/M3]	0.13574E-01	0.29210E-02	0.58259E-03	0.980235E-04	0.17628E-03	0.13934E-04	0.74342E-03	-
RI [KMOL/S KG] GEN	0.00000E+00	0.55870E-05	0.59080E-05	0.78239E-06	0.14550E-05	0.88253E-06	0.13419E-05	0.80253E-06	-
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.52181E-05	0.53100E-05	0.97432E-06	0.15690E-05	0.53418E-06	0.11780E-05	0.53418E-06	-
STANDARDABWEICHUNG	0.20730E 06	0.15106E-06	0.51603E-06	0.74160E-08	0.23885E-06	0.31935E-07	0.22410E-06	0.31935E-07	-
8 VERSUCHEN, TEMPERATUR! 775,530									
VERSUCHSPUNKT 22 MIT	CI [KMOL/M3]	0.12893E 01	0.25218E-02	0.62238E-03	0.14143E-03	0.18228E-03	0.19132E-04	0.16831E-02	-
RI [KMOL/S KG] GEN	0.00000E+00	0.73730E-05	0.76903E-05	0.11239E-05	0.15804E-05	0.11825E-05	0.17586E-05	0.11825E-05	-
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.76103E-05	0.78743E-05	0.12519E-05	0.28217E-05	0.94556E-06	0.17648E-05	0.94556E-06	-
STANDARDABWEICHUNG	0.79807E 06	0.22366E-06	0.41916E-06	0.65609E-07	0.12256E-06	0.31618E-07	0.22853E-06	0.31618E-07	-
5 VERSUCHEN, TEMPERATUR! 777,670									
VERSUCHSPUNKT 23 MIT	CI [KMOL/M3]	0.12320E-01	0.22765E-02	0.64066E-03	0.14141E-03	0.22661E-03	0.28748E-04	0.23864E-02	-
RI [KMOL/S KG] GEN	0.00000E+00	0.81420E-05	0.85555E-05	0.11254E-05	0.18651E-05	0.12843E-05	0.19519E-05	0.12843E-05	-
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E+00	0.86749E-05	0.98261E-05	0.13355E-05	0.21616E-05	0.11637E-05	0.28379E-05	0.11637E-05	-
STANDARDABWEICHUNG	0.95901E-07	0.55870E-07	0.18968E-06	0.14257E-06	0.69147E-07	0.71654E-07	0.14449E-06	0.71654E-07	-
7 VERSUCHEN, TEMPERATUR! 765,780									
VERSUCHSPUNKT 24 MIT	CI [KMOL/M3]	0.15979E 01	0.14934E-02	0.27837E-03	0.67901E-04	0.74169E-04	0.25171E-04	0.38162E-03	-
RI [KMOL/S KG] GEN	0.00000E+00	0.23234E-05	0.22934E-05	0.56808E-06	0.61185E-06	0.28738E-06	0.58816E-06	0.28738E-06	-
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.23187E-05	0.23175E-05	0.58283E-06	0.77569E-06	0.18808E-06	0.49951E-06	0.18808E-06	-
STANDARDABWEICHUNG	0.24740E-05	0.31551E-06	0.81027E-07	0.12890E-06	0.89936E-07	0.23546E-08	0.63987E-07	0.23546E-08	-
5 VERSUCHEN, TEMPERATUR! 769,430									
VERSUCHSPUNKT 25 MIT	CI [KMOL/M3]	0.15343E 01	0.11049E-02	0.51668E-03	0.11977E-03	0.13230E-03	0.58373E-04	0.78385E-03	-
RI [KMOL/S KG] GEN	0.00000E-00	0.43239E-05	0.42974E-05	0.59618E-06	0.11810E-05	0.41897E-06	0.94327E-06	0.41897E-06	-
RI [KMOL/S KG] BER	0.00000E-00	0.48807E-05	0.41367E-05	0.79586E-06	0.12265E-05	0.48218E-06	0.98777E-06	0.48218E-06	-
STANDARDABWEICHUNG	0.11633E 05	0.15835E-06	0.46808E-06	0.28788E-07	0.34942E-07	0.16885E-07	0.27276E-06	0.16885E-07	-

4 VERSUCHEN, TEMPERATUR: 770.828		
VERSUCHSPUNKT 26 MIT		
CI [KMOL/M3]	0.14469E-01	0.92622E-03
RI [KMOL/S KG] GEM	0.80808E-08	0.56941E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.80808E-08	0.53855E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.85955E-06	0.41518E-06
771.868		
CI [KMOL/M3]	0.13765E-01	0.70486E-03
RI [KMOL/S KG] GEM	0.80808E-08	0.69285E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.80808E-08	0.56328E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.33826E-05	0.38982E-06
771.868		
CI [KMOL/M3]	0.13765E-01	0.70486E-03
RI [KMOL/S KG] GEM	0.80808E-08	0.69285E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.80808E-08	0.56328E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.33826E-05	0.38982E-06
745.718		
CI [KMOL/M3]	0.16413E-01	0.15884E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.80808E-08	0.18878E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.80808E-08	0.18389E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.28683E-06	0.39365E-06
746.988		
CI [KMOL/M3]	0.15848E-01	0.13691E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.80808E-08	0.31495E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.80808E-08	0.31291E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.58128E-06	0.35385E-06
748.898		
CI [KMOL/M3]	0.14985E-01	0.18554E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.80808E-08	0.48724E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.80808E-08	0.48478E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.32731E-06	0.15487E-06
770.828		
CI [KMOL/M3]	0.14469E-01	0.92622E-03
RI [KMOL/S KG] GEM	0.80808E-08	0.56941E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.80808E-08	0.53855E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.85955E-06	0.41518E-06
771.868		
CI [KMOL/M3]	0.13765E-01	0.70486E-03
RI [KMOL/S KG] GEM	0.80808E-08	0.69285E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.80808E-08	0.56328E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.33826E-05	0.38982E-06
745.718		
CI [KMOL/M3]	0.16413E-01	0.15884E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.80808E-08	0.18878E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.80808E-08	0.18389E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.28683E-06	0.39365E-06
746.988		
CI [KMOL/M3]	0.15848E-01	0.13691E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.80808E-08	0.31495E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.80808E-08	0.31291E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.58128E-06	0.35385E-06
748.898		
CI [KMOL/M3]	0.14985E-01	0.18554E-02
RI [KMOL/S KG] GEM	0.80808E-08	0.48724E-05
RI [KMOL/S KG] BER	0.80808E-08	0.48478E-05
STANDARDABWEICHUNG	0.32731E-06	0.15487E-06

VERSUCHSPUNKT 31 MIT 8 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 749.518
 CI [KMOL/M3] 0.14238E 01 0.95936E-03 0.62182E-03 0.13892E-03 0.15226E-03 0.64463E-04 0.24391E-02
 RI [KMOL/S KG] GEM 0.08000E 00-0.50500E-05 0.50453E-05 0.11271E-05 0.12354E-05 0.52303E-06-0.11137E-05
 RI [KMOL/S KG] SER 0.08000E 00-0.44642E-05 0.45977E-05 0.76004E-06 0.11980E-05 0.53729E-06-0.10270E-05
 STANDARDABWEICHUNG 0.93759E-06 0.33826E-06 0.44968E-06 0.18135E-06 0.25359E-07 0.11338E-07 0.68449E-06

VERSUCHSPUNKT 32 MIT 7 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 749.890
 CI [KMOL/M3] 0.1754E 01 0.14018E-02 0.46620E-03 0.54760E-04 0.79214E-04 0.84596E-05 0.93907E-03
 RI [KMOL/S KG] GEM 0.08000E 00-0.29070E-05 0.29105E-05 0.44117E-06 0.63899E-06 0.39230E-06-0.66211E-06
 RI [KMOL/S KG] SER 0.08000E 00-0.32365E-05 0.32870E-05 0.61790E-06 0.10030E-05 0.31542E-06-0.72065E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.15112E 05 0.32731E-06 0.13107E-06 0.67821E-08 0.49606E-07 0.29930E-07 0.13962E-06

VERSUCHSPUNKT 33 MIT 8 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 751.520
 CI [KMOL/M3] 0.14941E 01 0.1107E-02 0.54826E-03 0.08446E-04 0.12601E-03 0.11351E-04 0.17224E-02
 RI [KMOL/S KG] GEM 0.08000E 00-0.42028E-05 0.43715E-05 0.65093E-06 0.10195E-05 0.57804E-06-0.98847E-06
 RI [KMOL/S KG] SER 0.08000E 00-0.42491E-05 0.43700E-05 0.73880E-06 0.11902E-05 0.49270E-06-0.97255E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.07072E 06 0.25654E-06 0.30917E-06 0.48654E-08 0.11706E-06 0.56460E-07 0.20346E-07

VERSUCHSPUNKT 34 MIT 6 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 750.590
 CI [KMOL/M3] 0.1208E 01 0.99743E-03 0.62385E-03 0.74490E-04 0.14070E-03 0.10730E-04 0.24423E-02
 RI [KMOL/S KG] GEM 0.08000E 00-0.47712E-05 0.50492E-05 0.60236E-06 0.12030E-05 0.69606E-06-0.11402E-05
 RI [KMOL/S KG] SER 0.08000E 00-0.45210E-05 0.46773E-05 0.74016E-06 0.12060E-05 0.56065E-06-0.10472E-05
 STANDARDABWEICHUNG 0.64135E 06 0.13933E-06 0.20603E-06 0.10276E-06 0.19314E-06 0.41651E-07 0.25654E-07

VERSUCHSPUNKT 35 MIT 8 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 743.160
 CI [KMOL/M3] 0.16490E 01 0.16753E-02 0.16600E-03 0.20607E-04 0.65619E-04 0.39771E-05 0.33902E-03
 RI [KMOL/S KG] GEM 0.08000E 00-0.12595E-05 0.12021E-05 0.22877E-06 0.52368E-06 0.85574E-07-0.27354E-06
 RI [KMOL/S KG] SER 0.08000E 00-0.10032E-05 0.10089E-05 0.30223E-06 0.62136E-06 0.13059E-06-0.30949E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.50974E 06 0.21526E-06 0.20603E-06 0.14080E-07 0.18724E-07 0.13417E-07 0.10321E-07

VERSUCHSPUNKT 41 MIT 6 VERSUCHEN, TEMPERATUR! 745.048
 CI [KMOL/M3] 0.1538E 01 0.1720E-02 0.3895E-03 0.0404E-04 0.1128E-03 0.3561E-04 0.04379E-03
 RI [KMOL/S KG] GEM 0.0000E 00-0.3129E-05 0.3129E-05 0.6817E-06 0.9065E-06 0.28613E-06 0.68321E-06
 RI [KMOL/S KG] BER 0.0000E 00-0.3135E-05 0.3169E-05 0.6263E-06 0.9844E-06 0.2889E-06 0.6916E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.4231E 06 0.3317E-06 0.2653E-06 0.16210E-07 0.1474E-07 0.28494E-08 0.16955E-08

VERSUCHSPUNKT 42 MIT 6 VERSUCHEN, TEMPERATUR! 745.018
 CI [KMOL/M3] 0.1499E 01 0.2224E-02 0.4227E-03 0.9091E-04 0.1207E-03 0.3943E-04 0.03596E-03
 RI [KMOL/S KG] GEM 0.0000E 00-0.3309E-05 0.3397E-05 0.7300E-06 0.9784E-06 0.3178E-06 0.7423E-06
 RI [KMOL/S KG] BER 0.0000E 00-0.3343E-05 0.3375E-05 0.6718E-06 0.1051E-05 0.3054E-06 0.7362E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.01974E 06 0.4231E-06 0.1209E-06 0.1842E-07 0.2948E-07 0.10969E-07 0.12898E-08

VERSUCHSPUNKT 43 MIT 5 VERSUCHEN, TEMPERATUR! 746.378
 CI [KMOL/M3] 0.1459E 01 0.2529E-02 0.4600E-03 0.1016E-03 0.1361E-03 0.4000E-04 0.02535E-03
 RI [KMOL/S KG] GEM 0.0000E 00-0.3720E-05 0.3719E-05 0.8194E-06 0.1097E-05 0.3295E-06 0.8891E-06
 RI [KMOL/S KG] BER 0.0000E 00-0.3585E-05 0.3534E-05 0.7849E-06 0.1108E-05 0.3284E-06 0.7717E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.6251E 06 0.2211E-06 0.2521E-06 0.1474E-07 0.1032E-07 0.3007E-08 0.2123E-08

VERSUCHSPUNKT 44 MIT 5 VERSUCHEN, TEMPERATUR! 746.640
 CI [KMOL/M3] 0.1407E 01 0.3101E-02 0.4308E-03 0.7193E-04 0.1283E-03 0.4514E-04 0.03894E-03
 RI [KMOL/S KG] GEM 0.0000E 00-0.3378E-05 0.3472E-05 0.5796E-06 0.1033E-05 0.3637E-06 0.7671E-06
 RI [KMOL/S KG] BER 0.0000E 00-0.3731E-05 0.3763E-05 0.7532E-06 0.1170E-05 0.3482E-06 0.8211E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.2300E 07 0.1497E-06 0.9730E-06 0.2389E-07 0.7853E-08 0.2860E-08 0.3995E-08

VERSUCHSPUNKT 45 MIT 6 VERSUCHEN, TEMPERATUR! 746.878
 CI [KMOL/M3] 0.1360E 01 0.3384E-02 0.5411E-03 0.1172E-03 0.1664E-03 0.4651E-04 0.00576E-03
 RI [KMOL/S KG] GEM 0.0000E 00-0.4372E-05 0.4378E-05 0.9473E-06 0.1349E-05 0.3759E-06 0.9494E-06
 RI [KMOL/S KG] BER 0.0000E 00-0.3748E-05 0.3798E-05 0.7632E-06 0.1178E-05 0.3383E-06 0.8232E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.1508E 05 0.7014E-06 0.2462E-06 0.1232E-06 0.3169E-06 0.3389E-08 0.2863E-08

VERSUCHSPUNKT 46 MIT 6 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 748.268
 CI [KMOL/M3] 0.13138E-01 0.38272E-02 0.55131E-03 0.11639E-03 0.16897E-03 0.48853E-04 0.98142E-03
 RI [KMOL/S KG] GEN 0.00000E-00-0.44587E-05 0.44552E-05 0.94270E-06 0.13685E-05 0.39486E-06-0.97186E-06
 RI [KMOL/S KG] BER 0.00000E-00-0.39618E-05 0.39946E-05 0.88985E-06 0.12442E-05 0.35826E-06-0.87588E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.96718E-06 0.84620E-06 0.11205E-06 0.63397E-08 0.61923E-07 0.38186E-08 0.11647E-06

VERSUCHSPUNKT 47 MIT 5 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 743.158
 CI [KMOL/M3] 0.16469E-01 0.90767E-03 0.3358E-03 0.69388E-04 0.18424E-03 0.29115E-04 0.85951E-03
 RI [KMOL/S KG] GEN 0.00000E-00-0.26578E-05 0.26784E-05 0.55361E-06 0.83466E-06 0.23313E-06-0.5878E-06
 RI [KMOL/S KG] BER 0.00000E-00-0.25131E-05 0.25413E-05 0.49853E-06 0.78981E-06 0.23271E-06-0.55479E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.12281E-05 0.32781E-06 0.84839E-07 0.29487E-08 0.14744E-07 0.17345E-07 0.3913E-06

VERSUCHSPUNKT 48 MIT 6 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 743.158
 CI [KMOL/M3] 0.16826E-01 0.57662E-03 0.31852E-03 0.63876E-04 0.18866E-03 0.25988E-04 0.9615E-03
 RI [KMOL/S KG] GEN 0.00000E-00-0.24734E-05 0.24868E-05 0.51138E-06 0.84752E-06 0.19685E-06-0.5357E-06
 RI [KMOL/S KG] BER 0.00000E-00-0.22888E-05 0.22533E-05 0.43227E-06 0.69333E-06 0.28815E-06-0.4838E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.34942E-06 0.11795E-06 0.28494E-06 0.13712E-07 0.98782E-07 0.67526E-08 0.1369E-06

VERSUCHSPUNKT 49 MIT 5 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 750.158
 CI [KMOL/M3] 0.14274E-01 0.34873E-02 0.32784E-03 0.81921E-04 0.18844E-03 0.16887E-04 0.38322E-03
 RI [KMOL/S KG] GEN 0.00000E-00-0.23951E-05 0.23388E-05 0.61815E-06 0.91158E-06 0.1345E-06-0.4938E-06
 RI [KMOL/S KG] BER 0.00000E-00-0.22124E-05 0.22898E-05 0.48159E-06 0.75891E-06 0.16459E-06-0.47472E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.38333E-06 0.22528E-06 0.95833E-06 0.32436E-08 0.16218E-07 0.31315E-08 0.58974E-07

VERSUCHSPUNKT 50 MIT 7 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 754.948
 CI [KMOL/M3] 0.12288E-01 0.23203E-02 0.98957E-03 0.25558E-03 0.29166E-03 0.88847E-04 0.2328E-02
 RI [KMOL/S KG] GEN 0.00000E-00-0.77848E-05 0.77141E-05 0.18561E-05 0.24848E-05 0.65977E-06-0.16748E-05
 RI [KMOL/S KG] BER 0.00000E-00-0.57836E-05 0.59553E-05 0.98736E-06 0.15418E-05 0.69871E-06-0.13388E-05
 STANDARDABWEICHUNG 0.11942E-05 0.35688E-06 0.51168E-06 0.58718E-07 0.28851E-06 0.69737E-08 0.5589E-06

VERSUCHSPUNKT 51 MIT 5 VE-SUCHEN, TEMPERATUR: 769.668
 CI [KMOL/M3] 0.15383E-01 0.11381E-02 0.55728E-03 0.12979E-03 0.18824E-03 0.42366E-04 0.77497E-03
 RI [KMOL/S KG] GEN 0.00000E-00-0.46803E-05 0.46472E-05 0.18823E-05 0.15338E-05 0.35388E-06-0.18882E-05
 RI [KMOL/S KG] BER 0.00000E-00-0.36992E-05 0.37538E-05 0.71587E-06 0.1128E-05 0.36749E-06-0.9247E-06
 STANDARDABWEICHUNG 0.45785E-06 0.36122E-06 0.85577E-07 0.18615E-06 0.22418E-06 0.12827E-08 0.18173E-06

STATISTISCHE BEURTEILUNG DES ERGEBNISSES DER PARAMETERANPASSUNG
 51 VERSUCHSPUNKTE 314 VERSUCHE 7 WEHRFACHANTWORTEN 9 VARIABLE 12 PARAMETER
 TABELLENWERT T(1829)= 1.65888 TABELLENWERT F(12, 1829)= 1.67888
 LACK - OF - FIT - TEST: WENN B.512732E+00 < F(1829, 1841), IST DAS MODELL ADÄQUAT

PRAEZISIONSMATRIX A

B. 134374E+07-B. 169521E+07-B. 888758E+04-B. 633142E+05-B. 427961E+05 B. 365267E+02 B. 815327E+01-B. 343946E+04	B. 721808E+03 B. 114292E+08-B. 111294E+10-B. 476859E+06	B. 169521E+07 B. 156982E+07-B. 653381E+05 B. 367887E+05-B. 326348E+02-B. 691809E+01 B. 299720E+04	B. 647564E+03-B. 914873E+07 B. 986247E+09 B. 388349E+06	B. 888758E+04-B. 653381E+05 B. 228643E+06-B. 734211E+04-B. 346415E+01 B. 193125E+00 B. 137798E+02	B. 219885E+02 B. 596215E+06-B. 432363E+08-B. 825294E+04	B. 633142E+05 B. 388456E+05-B. 282894E+06 B. 577568E+06-B. 111824E+05 B. 647885E+01-B. 188181E+01 B. 109821E+03	B. 474118E+02-B. 388622E+07 B. 237452E+09 B. 887537E+05	B. 427961E+05 B. 367887E+05 B. 734211E+04-B. 111824E+05 B. 142949E+04-B. 114155E+01-B. 123655E+00 B. 885166E+02	B. 182591E+02-B. 196517E+06 B. 283266E+08-B. 631848E+04	B. 365267E+02-B. 326348E+02-B. 346415E+01 B. 647885E+01-B. 114155E+01 B. 136551E+02-B. 497869E+03-B. 716876E+01	B. 159874E+01-B. 166033E+03-B. 178859E+05-B. 628463E+01	B. 815327E+01-B. 691809E+01 B. 193125E+00-B. 100181E+01-B. 123565E+00-B. 497869E+03 B. 184564E+02-B. 128758E+01	B. 223714E+02 B. 685402E+02-B. 573821E+04 B. 185319E+08	B. 343946E+04 B. 299720E+04 B. 137798E+02 B. 189821E+03	B. 136393E+01-B. 139101E+05 B. 194175E+07 B. 759788E+03	B. 721808E+03-B. 647564E+03-B. 219885E+02 B. 474118E+02-B. 182591E+02 B. 159874E+01 B. 223714E+02-B. 133699E+01	B. 293513E+00 B. 372158E+04-B. 373347E+06-B. 148237E+03	B. 114292E+08-B. 914873E+07 B. 596215E+06-B. 388622E+07-B. 196517E+06 B. 166833E+03 B. 685402E+02-B. 199181E+05	B. 372158E+04 B. 846328E+08-B. 787855E+10-B. 346684E+07	B. 111294E+10 B. 986247E+09-B. 432363E+08 B. 237452E+09	B. 373347E+06-B. 787855E+10 B. 748322E+12 B. 312897E+09	B. 476859E+06 B. 388349E+06-B. 825294E+04 B. 887537E+05	B. 148237E+03-B. 346684E+07 B. 312897E+09 B. 726821E+06
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

DISPERSIONSMATRIX C

0.340868E+00	0.332640E+00	0.409916E+00	0.217952E+00	0.308290E-01	0.766285E+02	0.436580E+02	0.300389E+01
0.210706E+02	0.284724E-02	0.305257E-04	0.103298E-02	0.437426E-01	0.865739E+02	0.544321E+02	0.347641E+01
0.392640E+00	0.443574E+00	0.463694E+00	0.246862E+00	0.437426E-01	0.865739E+02	0.544321E+02	0.347641E+01
0.2494455E+02	0.320877E-02	0.343584E-04	0.118524E-02	0.446443E-01	0.891172E+02	0.554605E+02	0.357893E+01
0.489916E+00	0.463694E+00	0.485367E+00	0.258717E+00	0.446443E-01	0.891172E+02	0.554605E+02	0.357893E+01
0.260746E+02	0.350015E-02	0.357257E-04	0.125671E-02	0.238251E-01	0.474269E+02	0.292161E+02	0.190279E+01
0.217952E+00	0.246862E+00	0.258717E+00	0.138077E+00	0.238251E-01	0.474269E+02	0.292161E+02	0.190279E+01
0.140817E+02	0.191055E-02	0.190677E-04	0.682209E-03	0.522639E-01	0.812717E+02	0.512698E+02	0.305156E+01
0.308290E-01	0.437426E-01	0.446443E-01	0.238251E-01	0.522639E-01	0.812717E+02	0.512698E+02	0.305156E+01
0.137290E+02	0.159478E-02	0.163536E-04	0.399130E-03	0.812717E+02	0.150937E+06	0.950590E+05	0.571035E+04
0.766285E+02	0.865739E+02	0.891172E+02	0.474269E+02	0.812717E+02	0.150937E+06	0.950590E+05	0.571035E+04
0.248150E+05	0.296867E+01	0.300221E-01	0.699665E+00	0.512698E+02	0.950590E+05	0.614637E+05	0.363751E+04
0.486500E+02	0.544321E+02	0.554605E+02	0.292161E+02	0.512698E+02	0.950590E+05	0.614637E+05	0.363751E+04
0.156507E+05	0.182147E+01	0.192073E-01	0.422255E+00	0.305156E+01	0.571035E+04	0.363751E+04	0.255377E+03
0.308309E+01	0.347641E+01	0.357893E+01	0.190279E+01	0.305156E+01	0.571035E+04	0.363751E+04	0.255377E+03
0.113345E+04	0.140835E+00	0.143300E-02	0.341920E-01	0.137290E+02	0.248150E+05	0.156507E+05	0.113345E+04
0.210706E+02	0.249445E+02	0.260746E+02	0.140817E+02	0.137290E+02	0.248150E+05	0.156507E+05	0.113345E+04
0.550045E+04	0.703812E+00	0.690500E-02	0.182070E+00	0.159478E-02	0.296867E+01	0.182147E+01	0.140835E+00
0.284724E-02	0.320877E-02	0.350015E-02	0.191055E-02	0.159478E-02	0.296867E+01	0.182147E+01	0.140835E+00
0.703812E+00	0.105566E-03	0.984257E-06	0.270955E-04	0.163536E-04	0.300221E-01	0.192073E-01	0.143300E-02
0.305257E-04	0.343584E-04	0.357257E-04	0.190677E-04	0.163536E-04	0.300221E-01	0.192073E-01	0.143300E-02
0.690500E-02	0.984257E-06	0.102840E-07	0.260432E-06	0.399130E-03	0.699665E+00	0.422255E+00	0.341920E-01
0.103298E-02	0.118544E-02	0.125671E-02	0.682209E-03	0.399130E-03	0.699665E+00	0.422255E+00	0.341920E-01
0.182070E+00	0.270955E-04	0.260432E-06	0.959320E-05				

MATRIZENPRODUKT A*B

0 180000E+01-0 425189E-10-0 218279E-10 0 173657E-10 0 189289E-10 0 236905E-07 0 157452E-07 0 127875E-08
 0 56980E-08 0 110217E-11 0 832667E-15 0 167866E-12 0 167866E-12 0 167866E-12 0 167866E-12 0 167866E-12 0 167866E-12
 0 384546E-10 0 180000E+01 0 121645E-10-0 393641E-11-0 180001E-10-0 390860E-07-0 190412E-07-0 104930E-03
 0 793443E-08-0 959677E-12-0 667522E-14-0 205169E-12 0 109734E-11 0 148335E-08 0 139308E-08 0 270575E-10
 -0 883738E-11-0 286784E-11 0 100000E+01-0 414779E-11 0 592860E-11 0 142863E-07 0 759974E-08 0 689624E-09
 0 185764E-09 0 963118E-14 0 225080E-15-0 156125E-13 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01
 0 436984E-10 0 449063E-10 0 567866E-10 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01
 0 383170E-08 0 623723E-12 0 415466E-14 0 184852E-12 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01
 -0 537340E-13 0 313527E-12 0 449862E-12 0 142189E-12 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01 0 180000E+01
 0 184116E-09-0 290254E-13-0 119262E-15-0 941261E-14 0 388361E-15 0 100000E+01 0 548450E-12 0 394407E-13
 0 437150E-15 0 240259E-15 0 989660E-15 0 398746E-15 0 388361E-15 0 100000E+01 0 548450E-12 0 394407E-13
 0 140221E-12 0 336916E-16 0 240346E-10 0 863296E-17 0 561850E-16 0 581892E-13 0 100000E+01 0 479131E-14
 -0 194018E-15-0 297180E-15-0 172883E-15-0 135834E-15 0 561850E-16 0 581892E-13 0 100000E+01 0 479131E-14
 0 142455E-13 0 319448E-17 0 256426E-21 0 428387E-10 0 314471E-13-0 372895E-10-0 335802E-10 0 100000E+01
 0 536230E-13 0 718314E-13 0 446865E-13-0 120182E-13-0 314471E-13-0 372895E-10-0 335802E-10 0 100000E+01
 0 109850E-10-0 155865E-14-0 765718E-17-0 346945E-15 0 726502E-14 0 103313E-10 0 732255E-11 0 742517E-12
 0 721645E-14-0 140721E-13-0 419189E-14 0 849321E-14 0 726502E-14 0 103313E-10 0 732255E-11 0 742517E-12
 0 100000E+01 0 44957E-15 0 394379E-17 0 951930E-16 0 327410E-10-0 563458E-07 0 415603E-07 0 247333E-08
 -0 92491E-09-0 597083E-09-0 393811E-09-0 271939E-09 0 327410E-10-0 563458E-07 0 415603E-07 0 247333E-08
 0 161017E-07 0 100000E+01-0 899281E-14-0 220260E-12 0 118016E-07-0 390410E-05-0 796467E-05-0 565313E-06
 0 513683E-07 0 507897E-07 0 318607E-07-0 384135E-08-0 118016E-07-0 390410E-05-0 796467E-05-0 565313E-06
 0 284146E-05-0 368800E-09 0 100000E+01-0 416094E-10 0 327410E-10-0 563458E-07 0 415603E-07 0 247333E-08
 0 327410E-10 0 375167E-08 0 342766E-10 0 107710E-10-0 163425E-11-0 116415E-08-0 113505E-08-0 143700E-09
 0 523869E-09-0 880242E-13 0 832667E-16 0 100000E+01

PARAMETER CORRELATION MATRIX

0.100000E+01	0.99274E+00	0.997317E+00	0.994199E+00	0.207897E+00	0.334287E+00	0.332679E+00	0.327101E+00
0.49943E+00	0.469716E+00	0.510221E+00	0.565305E+00	0.207290E+00	0.33459E+00	0.329657E+00	0.326631E+00
0.99274E+00	0.100000E+01	0.999341E+00	0.997493E+00	0.207290E+00	0.33459E+00	0.329657E+00	0.326631E+00
0.505033E+00	0.400606E+00	0.508709E+00	0.574566E+00	0.208304E+00	0.329235E+00	0.321009E+00	0.321460E+00
0.997317E+00	0.999341E+00	0.100000E+01	0.999375E+00	0.208304E+00	0.329235E+00	0.321009E+00	0.321460E+00
0.504542E+00	0.400979E+00	0.505566E+00	0.582394E+00	0.208461E+00	0.320525E+00	0.317141E+00	0.320434E+00
0.994199E+00	0.997493E+00	0.999375E+00	0.100000E+01	0.208461E+00	0.320525E+00	0.317141E+00	0.320434E+00
0.500060E+00	0.500420E+00	0.506007E+00	0.592754E+00	0.100000E+01	0.91504E+00	0.934508E+00	0.835278E+00
0.207897E+00	0.207290E+00	0.208304E+00	0.208461E+00	0.100000E+01	0.91504E+00	0.934508E+00	0.835278E+00
0.809730E+00	0.670916E+00	0.705792E+00	0.563690E+00	0.915040E+00	0.100000E+01	0.986922E+00	0.919758E+00
0.332679E+00	0.329657E+00	0.321009E+00	0.317141E+00	0.984509E+00	0.986922E+00	0.100000E+01	0.918130E+00
0.051105E+00	0.715073E+00	0.763968E+00	0.549901E+00	0.835270E+00	0.919758E+00	0.918130E+00	0.100000E+01
0.955336E+00	0.052060E+00	0.084296E+00	0.320434E+00	0.835270E+00	0.919758E+00	0.918130E+00	0.100000E+01
0.49043E+00	0.505023E+00	0.504642E+00	0.500606E+00	0.809730E+00	0.86122E+00	0.851105E+00	0.956336E+00
0.100000E+01	0.923624E+00	0.910808E+00	0.796089E+00	0.670916E+00	0.743708E+00	0.715073E+00	0.852060E+00
0.409716E+00	0.400606E+00	0.400979E+00	0.500420E+00	0.505566E+00	0.582394E+00	0.574566E+00	0.508709E+00
0.923624E+00	0.100000E+01	0.944637E+00	0.876576E+00	0.705792E+00	0.76201E+00	0.763968E+00	0.884236E+00
0.510221E+00	0.507070E+00	0.505666E+00	0.506007E+00	0.705792E+00	0.76201E+00	0.763968E+00	0.884236E+00
0.910006E+00	0.944637E+00	0.100000E+01	0.029147E+00	0.563690E+00	0.58144E+00	0.549901E+00	0.690000E+00
0.555305E+00	0.574566E+00	0.502394E+00	0.592754E+00	0.563690E+00	0.58144E+00	0.549901E+00	0.690000E+00
0.736000E+00	0.076576E+00	0.029147E+00	0.100000E+01	0.563690E+00	0.58144E+00	0.549901E+00	0.690000E+00

INDIVIDUELLE VERTRAUENSINTERVALLE DER PARAMETER

NUMMER	UNTERE GRENZE	SCHAETZWERT	OBERE GRENZE	DIFFERENZ IN %
1	0.896362E+01	0.113100E+02	0.136545E+02	20.746060
2	0.101385E+02	0.112779E+02	0.154281E+02	20.727520
3	0.105034E+02	0.132742E+02	0.160450E+02	20.873650
4	0.559414E+01	0.707200E+01	0.854966E+01	20.897300
5	0.514377E+01	0.685300E+01	0.696223E+01	15.021100
6	0.912725E+04	0.106724E+05	0.122175E+05	14.477900
7	0.682581E+04	0.701182E+04	0.799783E+04	14.062100
8	0.365570E+03	0.429135E+03	0.492692E+03	14.810460
9	0.172940E+04	0.202436E+04	0.231933E+04	14.570760
10	0.248890E+00	0.201753E+00	0.322616E+00	14.503250
11	0.241719E+02	0.202051E+02	0.322303E+02	14.299640
12	0.680990E+00	0.701316E+00	0.713634E+00	1.756465

TANGENTIALLEBENENVERTRAUENSINTERVALLE DER PARAMETER

NUMMER	UNTERE GRENZE	SCHAETZWERT	OBERE GRENZE	DIFFERENZ IN %
1	0.497477E+01	0.113100E+02	0.176452E+02	56.014450
2	0.562744E+01	0.127793E+02	0.199312E+02	55.964390
3	0.379300E+01	0.132742E+02	0.207554E+02	56.358910
4	0.308170E+01	0.707200E+01	0.110622E+02	56.422780
5	0.359800E+01	0.685300E+01	0.858792E+01	40.557020
6	0.450049E+04	0.106724E+05	0.148443E+05	39.090600
7	0.434959E+04	0.701182E+04	0.967485E+04	37.967720
8	0.257531E+03	0.429135E+03	0.600735E+03	39.900300
9	0.122796E+04	0.202436E+04	0.282077E+04	39.341100
10	0.171422E+00	0.201753E+00	0.392084E+00	39.158030
11	0.173154E+02	0.202051E+02	0.390948E+02	38.600990
12	0.660056E+00	0.701316E+00	0.734576E+00	4.742462

VERTRAUENSINTERVALLE FUER DEN ERWARTUNGSWERT DER ABHAENGIGEN VARIABLEN

MITTLERER VARIABLENSATZ, ENGSTE VERTRAUENSINTERVALLE

0.140330E+01	0.231526E+02	0.566802E+03	0.106256E+03	0.15253E+03	0.455616E+04	0.112621E+02	0.751899E+03
--------------	--------------	--------------	--------------	-------------	--------------	--------------	--------------

NUMMER

NUMMER	UNTERE GRENZE	SCHAETZWERT	OBERE GRENZE	DIFFERENZ IN %
1	0.453701E+05	0.522466E+05	0.522466E+05	0.000000
2	0.453701E+05	0.522466E+05	0.48711E+05	0.781739
3	0.456324E+05	0.459898E+05	0.463471E+05	0.777043
4	0.847251E+06	0.85886E+06	0.870521E+06	1.354600
5	0.134707E+05	0.134621E+05	0.136536E+05	1.422284
6	0.455461E+06	0.460651E+06	0.465842E+06	1.126790
7	0.101975E+05	0.101193E+05	0.10041E+05	0.773139

0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
7.755257	6.522653	5.677124	7.337364	5.238950	19.359130		

Reaktionen. Um die Parameter der Folgereaktionen mit größerer Sicherheit zu bestimmen, wären Versuche mit wesentlich höherer MSA-Konzentration notwendig, als sie mit der verwendeten Apparatur erreichbar waren. Hierzu wäre die Dosierung von MSA in den Differential-Kreislaufreaktor notwendig. Die präzise Dosierung von MSA als Feststoff oder Schmelze in den erforderlichen minimalen Mengen ist jedoch mit käuflichen Apparaten nicht zu verwirklichen. Zur genaueren Bestimmung dieser Parameter wären auch Versuche in einem Rohrreaktor besser geeignet. Diese Problematik dürfte ein Grund dafür sein, daß in der Literatur häufig Reaktionen, die nach einem Dreiecks-Schema ablaufen, als Parallelreaktionen modelliert werden (siehe folgende Tabelle mit ∞ -Zeichen. Die Folgereaktion ist jedoch sehr wichtig für die Leistung technischer Reaktoren.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen pseudo-1.Ordnung nach einem Dreiecks-Schema beträgt bei den Parallelreaktionen (751 K):

$$\frac{r_1}{c_{\text{But}}} : \frac{r_2 + r_3}{c_{\text{But}}} = 1 : 0,3726 \quad (\approx k^1 : k^3)$$

und bei den Folgereaktionen:

$$\frac{r_1}{c_{\text{But}}} : \frac{r_4 + r_5}{c_{\text{MSA}}} = 1 : 0,6097 \quad (\approx k^1 : k^2)$$

Damit läßt sich im Fall von Reaktionen 1.Ordnung die in einem idealen Plug-Flow-Reaktor maximal erreichbare Ausbeute berechnen /5.4/:

$$\frac{c_{\text{MSA,max}}}{c_{\text{But}}} = \frac{k^1}{k^1 + k^3} \left[\frac{k^2}{k^1 + k^3} \right] k^2 / (k^1 - k^2 + k^3) = 0,3924$$

Die erhaltenen Aktivierungsenergien E/R werden in der folgenden Tabelle mit Daten von kinetisch ähnlichen Systemen verglichen (bei ∞-Zeichen ist diese Reaktion im Modell nicht enthalten):

Ausgangsstoff	Oxidation zu MSA	Totaloxida- tion des Aus- gangsstoffes CO/CO ₂	Totaloxida- tion von MSA CO/CO ₂
Butan			
Diese Untersuchung	10672	7011	7011
Escardino /5.10/	7180	9301	5558
n-Buten			
Sunderland /5.11/	9512	11374	12934
Varma /5.12/	11162	8678	∞
Dente /5.13/	8600	7300/15200	5300/6300
Butadien			
Trifiro /5.14/	10231	15412/14931	∞
Varma /5.12/	10252	9495	∞
Dente /5.13/	10800	10100/ 6400	5300/6300
Benzol			
Ramirez /5.15/	8625	8625	4333
Kondo /5.16/	12660	15031	10794
Phung Quach /5.17/	8886	∞	4020
Häusser /5.18/	11190	13970	11614
Dmuchovski /5.19/	17614	13085	2466

Wie der Vergleich zeigt, unterscheiden sich die angegebenen Aktivierungsenergien erheblich. Dies ist nicht nur auf unterschiedliche Katalysatoren zurückzuführen, sondern vor allem auf unterschiedliche kinetische Modelle, welche die aus dem Zusammenhang gegriffenen Zahlen eigentlich unvergleichbar machen. Es ist jedoch zu erkennen, daß bei der Oxidation von Benzol die Aktivierungsenergie zu dessen

Totaloxidation im allgemeinen wesentlich höher liegt als bei den C_4 -Kohlenwasserstoffen. Dies dürfte einer der Gründe für die wesentlich höhere Selektivität sein, die mit Benzol erreichbar ist. Eine aussagekräftigere Vergleichsmöglichkeit besteht darin, mit den verschiedenen kinetischen Modellen technische Reaktoren durchzurechnen. Dieser Vergleich wurde bereits für die bisher vorliegenden kinetischen Daten ausgeführt /5.20/, er ist noch mit der Anwendung der hier ermittelten Kinetik zu ergänzen (siehe Abschnitt 7).

6. Modellierung von Katalysatorkörnern für komplexe Reaktionen

Während im vorhergehenden Abschnitt die Kinetik unter Verhältnissen bestimmt wurde, bei denen die Stoff- und Wärmetransporteinflüsse vernachlässigt werden können, ist dies bei Katalysatorkörnern, wie sie im industriellen Maßstab eingesetzt werden, oft nicht der Fall. Die Folge dieser Einflüsse und die Motivation für die Berechnung von Konzentrations- und Temperaturprofilen in Katalysatorkörnern wurden bereits in Abschnitt 1.4 einführend erwähnt.

Obwohl die Grundlagen der Modellierung von Transportprozessen mit chemischer Reaktion in Katalysatorkörnern seit langem bekannt sind (s. z.B. die Monographie von Aris /6.1/), werden Berechnungen von technisch interessanten Problemen sehr selten durchgeführt, wenn man von trivialen Fällen absieht. Dies trifft insbesondere für komplexe Reaktionen zu, wo stark vereinfachte Stofftransportmodelle angesetzt werden, z.B. bei Villadsen /6.2/. Hierfür gibt es zwei Ursachen: Zum einen gibt es für die effektiven Transportparameter innerhalb des Katalysatorkorns bisher nur relativ wenige Messungen und kaum allgemein brauchbare Korrelationen zu deren Abschätzung, was in der von Katalysator zu Katalysator stark unterschiedlichen Struktur des Porengefüges begründet ist. Zum anderen treten unter Berücksichtigung der Mehrkomponenten-Diffusion bei komplexen Reaktionen erhebliche rechentechnische Probleme auf.

Um für den vorliegenden Fall der Butanoxidation, bei dem diese Probleme auch auftreten, die Phänomene so weit wie möglich realistisch erfassen zu können, soll hier eine

Modellierung, wie sie nach dem gegenwärtigen Stand des Wissens möglich ist (insbesondere was die Parameterwerte betrifft), praktisch durchgeführt werden.

Hierzu werden die beschreibenden Gleichungen aufgestellt (Abschnitt 6.1), die zugehörigen Parameterwerte ermittelt (Abschnitt 6.2) und schließlich eine geeignete Lösungsmethode angewendet (Abschnitt 6.3). Wegen des Umfangs der Rechnungen und des numerischen Lösungsverfahrens ist auch hierfür ein Rechenprogramm notwendig (Abschnitt 6.4). Die Nützlichkeit dieser Berechnungen soll an Hand einer Auslegung von Katalysatorkörnern für die Butanoxidation gezeigt werden (Abschnitt 6.5).

6.1 Modellgleichungen für komplexe Reaktionen in Katalysatorkörnern

Die beschreibenden Gleichungen für das Zusammenwirken von chemischen Reaktionen und Transportvorgängen im Katalysatorkorn sind in zahlreichen Veröffentlichungen angeführt, z.B. bei Aris /6.1, Eqn. 2.7, 2.8/, jedoch sind diese wegen der enthaltenen Vereinfachungen meist nur für Sonderfälle gültig. Oft sind in ihnen "effektive" Parameter enthalten, über deren Ermittlung keine Angaben gemacht werden. Deshalb soll hier der allgemeine Fall mit allen tatsächlich auftretenden Transportmechanismen für komplexe Reaktionen zusammenfassend formuliert werden.

Aus einer Massen- und Energiebilanz über ein differentielles Volumenelement können die Gleichungen (1) und (2) zur Beschreibung der Vorgänge im Katalysatorkorn ($0 \leq l < d_p/2$) abgeleitet werden /6.1/.

$$\frac{dc_i}{dt} = - \frac{2}{d_p} \nabla(N_i) + r_i \quad (1)$$

$$g_p c_p \frac{dT}{dt} = - \frac{2}{d_p} \nabla(J_H) + \sum_{i=1}^S r_i (-\Delta H_{fi}) \quad (2)$$

Die Stoffänderungsgeschwindigkeit r_i ergibt sich hierbei aus den auf die Katalysatoroberfläche bezogenen Reaktionsgeschwindigkeiten r^j (kmol/s m² innere Katalysatoroberfläche) nach Gl.(3).

$$r_i = g_p^S \sum_{j=1}^R v_{ij} r^j \quad (3)$$

Die pseudohomogene Stoffänderungsgeschwindigkeit ohne Transporteinflüsse ($\nabla N_i = 0$) wäre dann

$$r_{ib} = (1 - \epsilon_b) r_i \quad (4)$$

Es ist aus rechentechnischen Gründen vorteilhaft, die Variablen für die Konzentrationen in Pseudomolenbrüchen zu formulieren, um sie von Temperatur, Druck und Molzahländerung unabhängig zu machen. Sie werden hierzu auf die Gesamtkonzentration in der Kernströmung der Katalysatorschüttung (bulk) c_b bezogen. Unter Annahme des idealen Gasgesetzes $c_i = p_i/RT$ ergibt sich:

$$y_i = c_i/c_b = p_i T_b / P_b T \quad (5)$$

Die dimensionsbehafteten Konzentrationsmaße lassen sich dann durch die folgenden Gleichungen wieder gewinnen:

$$x_{ib} = y_{ib} \quad (6)$$

$$p_{ib} = y_{ib} P_b \quad (7)$$

$$c_{ib} = y_{ib} P_b / RT_b \quad (8)$$

$$x_i = y_i / E_i y_i \quad (9)$$

$$p_i = x_i P = y_i P_b T / T_b \quad (10)$$

$$c_i = x_i E_i c_i = y_i c_b \quad (11)$$

Die Bilanzgleichung (1) lautet dann:

$$\frac{dy_i}{dt} = - \frac{2}{d_p} \frac{1}{c_b} \nabla(N_i) + \frac{1}{c_b} r_i \quad (12)$$

6.1.1 Enthalpiestrom im Katalysator

Unter Annahme konstanter Wärmeleitfähigkeit wird der Enthalpiestrom im Katalysator durch Gl.(13) beschrieben.

$$J_H = - \lambda_e \frac{2}{d_p} \nabla T \quad (13)$$

In den meisten Fällen ist die Wärmeleitfähigkeit im Korn jedoch so groß, daß es näherungsweise als isotherm betrachtet werden kann /6.3/. Statt der Enthalpiebilanz (2) gilt dann einfach die Gleichung (14).

$$T = T_s \quad (14)$$

6.1.2 Stoffströme im Katalysator

Die Stoffströme werden durch mehrere Transportvorgänge verursacht /6.4/ /6.5/:

a) Knudsendiffusion	]	Gasdiffusion N_i^g
b) Molekulardiffusion		
c) Konvektion durch Molzahländerung bei chemischen Reaktionen (Stefan-Strom)		
d) Konvektion durch Druckgradienten	]	Druckdiffusion N_i^p
e) Migration auf der Oberfläche		
	Surface-Diffusion N_i^s	

Der gesamte Stoffstrom setzt sich additiv aus den drei verschiedenen Transportmechanismen zusammen /6.4/:

$$N_i = N_i^g + N_i^p + N_i^s \quad (15)$$

6.1.3 Gasdiffusion

Liegt der Porendurchmesser r_p im Bereich der mittleren freien Weglänge der Moleküle, so tritt nur die Knudsendiffusion auf /6.6/.

$$N_i^g = - c_b D_i^K \frac{2}{d_p} \nabla y_i \quad (16)$$

mit

$$D_i^K = 97,018 \bar{r}_p (T/M_i)^{0,5} \quad (17)$$

Sind die Porendurchmesser wesentlich weiter als die mittlere freie Weglänge, so sind die Stoffströme durch das Fick'sche Gesetz für polynäre Gemische /6.5, Eqn.(18.4-8), (16.1-6), (16.1-8)/ gegeben:

$$N_i^g = -c \frac{2}{d_p} \sum_{j=1}^S \frac{M_i M_j}{\bar{M}^2} D_{ij}^m \nabla x_i + x_i \sum_{j=1}^S N_j^g \quad (18)$$

Der erste Summand in Gl.(18) stellt den rein diffusiven Transport dar, der zweite Summand enthält den Stefan-Strom.

Die polynären Diffusionskoeffizienten D_{ij}^m des Stoffgemischs hängen von den binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} und von den Konzentrationen der Komponenten ab. Der Zusammenhang kann auf verschiedene Weisen hergestellt werden:

a) Direkte Näherungslösung

Schaber und Obermeier /6.7/ entwickelten die sehr genaue Näherungsformel (19), die nur die binären und Eigendiffusionskoeffizienten und die Molenbrüche enthält.

$$D_{ij}^m = \frac{x_i}{D_{ij} \left[\frac{D_{ii}}{D_{jj}} \right]^{0,5} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^S \frac{x_k}{D_{jk}}} + \frac{(\bar{M} - M_i x_i)/M_j}{D_{ij} \left[\frac{D_{jj}}{D_{ii}} \right]^{0,5} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^S \frac{x_k}{D_{ik}}} \quad (19)$$

Diese Näherung ist besonders dann vorteilhaft, wenn die Stoffströme N_i^g nicht bekannt sind

b) Implizite exakte Lösung

Hierzu wird die Gl.(18) unter Einführung eines pseudobinären Diffusionskoeffizienten D_{im} des Stoffes i in das Gemisch m umformuliert zu Gl.(20), "ein Fluß - alle Gradienten", /6.5, Eqn.(18.4-21)/.

$$N_i^g = -\frac{2}{d_p} c D_{im} \nabla x_i + x_i \sum_{j=1}^S N_j^g \quad (20)$$

Hirschfelder konnte zeigen, daß die Gl.(18) in die Stefan-Maxwell-Gleichung (21) übergeführt werden kann /6.8, Eqn.(11.2-50) - Eqn.(11.2-54)/, "ein Gradient - alle Flüsse".

$$-\frac{2}{d_p} \nabla x_i = - \sum_{j=1}^S (x_i N_j - x_j N_i) / c D_{ij} \quad (21)$$

Damit ergibt sich D_{im} aus Gl.(22) /6.5, Eqn.(18.4-22)/.

$$\frac{1}{D_{im}} = \frac{\sum_{j=1}^S (x_j N_i - x_i N_j) / D_{ij}}{N_i - x_i \sum_{j=1}^S N_j} \quad (22)$$

Im Übergangsgebiet, wo sowohl Knudsen- als auch Molekulardiffusion herrscht, können die Stoffströme nach dem Ansatz von Bosanquet bestimmt werden /6.1/. Nach dem Prinzip der hintereinander geschalteten Widerstände wird zu Gl.(21) noch der "Widerstand" $N_i g / c D_i^K$ addiert:

$$-\frac{2}{d_p} \nabla x_i = - \sum_{j=1}^S (x_i N_j - x_j N_i) / c D_{ij} + N_i / c D_i^K \quad (23)$$

Das Gleichungssystem (23) ist noch unterbestimmt. Um es zu lösen, bedarf es noch weiterer Gleichungen, der sogenannten Schließbedingungen.

6.1.4 Schließbedingungen

Die Schließbedingungen lassen sich allgemein durch die Gl.(24) wiedergeben.

$$\sum_{i=1}^S N_i M_i^q = 0 \quad (24)$$

Für die reine Knudsendiffusion ohne chemische Reaktion gilt analog zum Graham'schen Gesetz für die isobare

Diffusion durch ein poröses Diaphragma:

$$q = 0,5$$

Im allgemeinen gilt jedoch unter stationären Bedingungen die Massenerhaltung:

$$q = 1,0$$

Ein Sonderfall hiervon stellt die äquimolare Gegendiffusion dar:

$$q = 0,0$$

Im Falle einer chemischen Reaktion kann die Gl.(24) mit $q = 1$ noch weiter spezifiziert werden, da die Stoffströme außer über die allgemeine Massenerhaltung auch noch über die Erhaltung der Elemente, Gl.(25), d.h. über die Stöchiometrie gekoppelt sind.

$$\sum_{j=1}^R \sum_{i=1}^S v_{ij} A_i = 0 \quad (25)$$

Im Falle einer einfachen chemischen Reaktion ($j = 1$) gilt dann die Gl.(26) /6.9/.

$$\frac{N_1}{v_1} = \frac{N_2}{v_2} = \dots = \frac{N_i}{v_i} = \dots = \frac{N_S}{v_S} \quad (26)$$

Da sich die Stoffströme zueinander verhalten müssen wie die Produktionsraten der Stoffe, kann die Gl.(26) für komplexe Reaktionen zu Gl.(27) verallgemeinert werden.

$$\frac{N_1}{r_1} = \frac{N_2}{r_2} = \dots = \frac{N_i}{r_i} = \dots = \frac{N_S}{r_S} \quad (27)$$

Der konstante Quotient in Gl.(27) stellt die volumenbezogene Austauschfläche a des betrachteten Volumenelements infinitesimaler Dicke dar:

$$N_i/r_i = a \quad (28)$$

Löst man die erweiterte Stefan-Maxwell-Gleichung (23) so nach N_i auf, daß im Gegensatz zu Gl.(20) der Konvektionsstrom in den Diffusionskoeffizienten enthalten bleibt und nicht als zusätzlicher Summand auftritt, erhält man die Gleichung (29)

$$N_i^g = - \frac{2}{d_p} \left[\frac{N_i}{-\sum_{j=1}^S (x_i N_j - x_j N_i)/c D_{ij} + N_i/c D_i^K} \right] \nabla x_i \quad (29)$$

Der Klammerausdruck in Gl.(29) stellt den Mehrkomponenten-Diffusionskoeffizienten D_i^g dar. In ihm kann der noch unbekannte Stoffstrom N_i nun mit Hilfe von Gl.(28) substituiert werden, wobei der konstante Faktor a herausfällt.

$$D_i^g = \frac{r_i}{-\sum_{j=1}^S (x_i r_j - x_j r_i)/D_{ij} + r_i/D_i^K} \quad (30)$$

Für Inertstoffe folgt aus Gl.(27) die Schließbedingung (31).

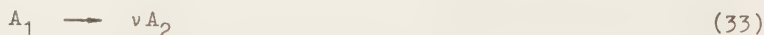
$$N_i = 0 \quad (31)$$

Mit der dann vorliegenden Stoffänderungsgeschwindigkeit (32)

$$r_i = 0 \quad (32)$$

wird diese Schließbedingung in Gl.(30) ebenfalls berücksichtigt, indem sich der Diffusionskoeffizient D_i^g und damit der

betreffende Stoffstrom zu Null ergibt, auch wenn der Gradient von Null verschieden ist. Im Falle der einfachen Reaktion (33)



vereinfacht sich Gl.(30) zu der bekannten Formel (34) mit $r_1 \sim \nu_1$, die für die binäre Diffusion hergeleitet und experimentell bestätigt wurde /6.1, p. 132/.

$$\frac{1}{D_1} = \frac{(1 - x_1) + \nu x_1}{D_{12}} + \frac{1}{D_1^K} \quad (34)$$

6.1.5 Konvektion durch Druckgradienten

Durch Temperatur- und Molzahländerung innerhalb des Katalysatorkorns sowie durch Knudsendiffusion kann sich ein Druckgradient aufbauen, der einen zusätzlichen Transporteffekt bewirkt. Er kann durch die Gl.(35) beschrieben werden /6.4/.

$$N_i^P = - \frac{2}{d_p} c_i \frac{\bar{r}^2}{8\mu} \nabla P \quad (35)$$

6.1.6 Oberflächenmigration

Die Oberflächenmigration kann durch die Gleichung (36) beschrieben werden /6.6/.

$$N_i^S = - \frac{2}{d_p} q_p S_g D_i^S c_b \nabla y_i \quad (36)$$

Im allgemeinen wird angenommen, daß der Anteil des Stofftransportes durch Oberflächenmigration gegenüber den anderen Transportmechanismen vernachlässigbar ist, es gibt jedoch auch Hinweise auf Ausnahmen /6.10/.

6.1.7 Gesamtstofftransport

Der gesamte Stofftransport wird durch die Summe der in Abschnitt 6.1.2 aufgeführten Transportmechanismen nach Gl.(15) bewirkt. Bei gleichzeitiger Knudsendiffusion und chemischer Reaktion muß sowohl die Schließbedingung (24) mit $q = 0,5$ als auch die Stöchiometrie nach Gl.(27) für den Gesamtstofftransport erfüllt werden. Um diese beiden Schließbedingungen erfüllen zu können, muß zusätzlich zur Gasdiffusion noch ein zusätzlicher Transportmechanismus hinzukommen. Die durch die Knudsendiffusion bewirkten Stoffströme, die von Gl.(27) abweichen, werden durch einen Konvektionsstrom ausgeglichen, der durch die von der Knudsendiffusion erzeugte Druckdifferenz aufrecht erhalten wird. Auch bei Reaktionen mit Molzahlerhaltung kann daher bei Knudsendiffusion eine Druckdifferenz innerhalb des Katalysatorkorns entstehen. Die Zusammenhänge werden ausführlich von Jackson /6.10/, Hesse /6.11/ und Reinhardt /6.12/ diskutiert.

Die Druckdifferenz innerhalb des Katalysatorkorns ist jedoch im allgemeinen vernachlässigbar /6.10/. Der Beitrag von N_i^p und N_i^s zum Gesamttransport N_i kann damit gegenüber N_i^g vernachlässigt werden. Der Gesamtstofftransport läßt sich dann in der gewohnten Form des Fick'schen Gesetzes nach Gl.(37) beschreiben, wobei D_i^g nach Gl.(30) zu bilden ist.

$$N_i = - \frac{2}{d_p} c_b D_i^g \nabla y_i \quad (37)$$

6.1.8 Effektiver Stofftransport

Durch die Porenstruktur im Katalysatorkorn wird der Stofftransport behindert. Dies wird meist durch die Anwendung von effektiven Stofftransportgrößen berücksichtigt, die nach der einfachen Beziehung (38) von Wheeler /6.13/ gebildet werden

$$N_{ie} = (\epsilon_p / \tau) N_i \quad (38)$$

In dem Faktor (ϵ_p / τ) sollen alle Transporthemmungen durch das Porengefüge zusammengefaßt sein. Er kann für die verschiedenen Transportmechanismen verschiedene Werte annehmen. In der Praxis stellt sich heraus, daß dieser Faktor nicht unabhängig von Druck, Temperatur und der Gaszusammensetzung ist. Zur Zeit sind jedoch noch keine besseren Modelle für die Stofftransportbehinderung vorhanden, für die auch die notwendigen Parameterwerte verfügbar sind.

6.1.9 Randbedingungen

Die Randbedingungen zu den beschreibenden Gleichungen (12) und (2) sind an der Kornmitte durch die Symmetriebedingungen (39) und (40) gegeben (Randbedingungen 2. Art).

$$\nabla y_i = 0 \quad \text{oder} \quad N_i = 0 \quad \text{für} \quad l = 0 \quad (39)$$

$$\nabla T = 0 \quad \text{oder} \quad J_H = 0 \quad \text{für} \quad l = 0 \quad (40)$$

Am Kornrand werden die Randbedingungen durch den äußeren Stoff- und Wärmetransport an das Korn bestimmt. Wenn dieser Transport wesentlich schneller abläuft als die Stoff-

und Wärmeproduktion im Korn, können näherungsweise die Randbedingungen 1. Art, Gl.(41) und (42) eingesetzt werden.

$$y_{is} = y_{ib} \quad \text{für} \quad l = d_p/2 \quad (41)$$

$$T_s = T_b \quad \text{für} \quad l = d_p/2 \quad (42)$$

Realistischer sind jedoch die Randbedingungen 3. Art, die einen Gradienten im Grenzfilm um das Korn zulassen. Sie werden im allgemeinen in der Form von Gl.(43) und (44) angegeben /6.1/.

$$N_i = - \frac{2}{d_p} c_b D_{ie} \nabla y_i = k_i c_b (y_{is} - y_{ib}) \quad (43)$$

$$J_H = - \frac{2}{d_p} \lambda_e \nabla T = h (T_s - T_b) \quad (44)$$

Der Strahlungsanteil am Wärmeübergang kann in einem Festbett normalerweise vernachlässigt werden /6.14/. Ist dies nicht der Fall, so muß auf der rechten Seite von Gl.(44) noch der Term für den Strahlungsanteil (45) addiert werden.

$$J_S = \sigma \left[\frac{T_b^4}{100} \tilde{\epsilon}_b - \frac{T_s^4}{100} \tilde{\epsilon}_p \right] \quad (45)$$

Die in den Randbedingungen (43) und (44) wiedergegebenen Stoffströme am Katalysatorrand sind die eigentlich interessierenden Größen bei der Katalysatorberechnung. An ihnen lassen sich die im Korn erzielten Bildungsgeschwindigkeiten und Selektivitäten ablesen. Äquivalent zu Gl.(43) und (44) können die Stoff- und Wärmeströme auch nach den Gl. (46) und (47) berechnet werden /6.3/.

$$N_i = \frac{d_p}{6} \bar{r}_i \quad (46)$$

$$J_H = \frac{d_p}{6} \sum_{i=1}^S \bar{r}_i (-\Delta H_{fi}) \quad (47)$$

$\bar{r}_i$ stellt hierbei den integralen Mittelwert der Bildungsgeschwindigkeit des Stoffes i im Korn dar.

$$\bar{r}_i = \frac{3}{(d_p/2)^3} \int_0^{d_p/2} r_i(d_p/2) d(d_p/2) \quad (48)$$

Aus den Gl.(46) und (47) kann mit Gl.(43) und (44) die Gl.(49) erhalten werden.

$$\sum_{i=1}^S (-\Delta H_{fi}) c_b k_i (y_{ib} - y_{is}) = h (T_b - T_s) \quad (49)$$

Eine Ermittlung der Temperaturdifferenz im Grenzfilm ist nach Gl.(49) wesentlich einfacher als nach Gl.(44), insbesondere wenn numerische Rechenverfahren auf das im Korninneren meist extrem flache und in der Grenzschicht plötzlich steil abfallende Temperaturprofil angewendet werden.

Der Stoffübergang an das Korn wird nach der Filmtheorie durch die Molekulardiffusion im Film und die Konvektion durch Molzahländerung bewirkt. Die Herleitung der diese Vorgänge beschreibenden Gleichungen ist in /6.5, § 21.5/ ausführlich dargestellt. Für molzahlbeständige Reaktionen kann y_{is} einfach aus Gl.(43) bestimmt werden.

$$y_{is} = y_{ib} + N_i/k_i c_b \quad (50)$$

Bei Reaktionen mit Molzahländerung wird der zusätzliche Transporteffekt durch die Korrektur (51) berücksichtigt, in der durch den "rate-factor" ϕ der Stefan-Strom enthalten ist /6.5, § 21.8/.

$$k_i' = k_i \phi / (e^\phi - 1) \quad (51)$$

mit

$$\phi = \frac{\sum_{i=1}^S N_i}{c_b k_i} \quad (52)$$

Die Parameter $c_b k_i$ werden aus einer Korrelation für den Stoffübergang bestimmt, die meist in der Form des j_D -Faktors angegeben sind.

$$j_d = \frac{k_i g}{G} \left[\frac{\mu}{g D_{im}} \right]^{2/3} = Sh Re^{-1} Sc^{-1/3} \quad (53)$$

D_{im} wird nach Gl.(22) berechnet. Die Verwendung des j_D -Faktors hat den Vorteil, daß dieser für alle Komponenten gleich ist. Analog dazu wird der Wärmeübergangskoeffizient mit dem j_H -Faktor bestimmt.

$$j_H = \frac{h}{c_p G} \left[\frac{c_p \mu}{\lambda} \right]^{2/3} = Nu Re^{-1} Pr^{-1/3} \quad (54)$$

9.1.10 Pseudohomogene Reaktionsgeschwindigkeit, Wirkungsgrad und Selektivität

Die pseudohomogene Reaktionsgeschwindigkeit r_i' (kmol/s m³ Schüttung) ergibt sich aus Gl.(55).

$$r_i' = (1 - \epsilon_b) O_v N_i \quad (55)$$

mit

$$O_v = 6/d_p \quad \text{bei kugelförmigem Korn} \quad (56)$$

Der Wirkungsgrad η für ein Katalysatorkorn läßt sich nur

bei einer einfachen Reaktion sinnvoll angeben. Bei komplexen Reaktionen kann ein auf jede Komponente bezogenes Analogon η_i nach Gl.(57) angegeben werden, in der das Verhältnis der Stoffänderungsgeschwindigkeit nach Gl.(55) zu einer Stoffänderungsgeschwindigkeit unter den Verhältnissen von c_b nach Gl.(4) gebildet wird.

$$\eta_i = r_i' / r_{ib} \quad (57)$$

Die differentielle Selektivität S_{ik} eines Stoffes i bezüglich eines Stoffes k ergibt sich aus Gl.(58).

$$S_{ik} = N_i / N_k \quad (58)$$

6.1.11 Anisotrope Katalysatoren

In der Technik werden bei Reaktionen, deren Selektivität eine wichtige Zielgröße ist, gelegentlich Schalenkatalysatoren eingesetzt. Bei ihnen ist nur eine aktive Schicht der Dicke d_a katalytisch wirksam, während der Kern aus inaktivem Material besteht. Hier können ebenso die Bilanzgleichungen (12) und (2) verwendet werden, wenn statt d_p jetzt d_a eingesetzt wird und die Randbedingungen (39) und (40) bereits an der Stelle $l = d_p - d_a$ gelten. Bei $d_a \ll d_p$ wird zweckmäßigerweise mit Plattengeometrie gerechnet. Die äußeren Randbedingungen (43) und (44) bleiben unverändert.

Bei imprägnierten Katalysatoren mit einer kontinuierlichen Aktivitätsverteilung kann diese Eigenschaft durch eine Verteilungsfunktion $a(l)$ der Aktivität simuliert werden, mit der sämtliche r_i zu multiplizieren sind.

6.2 Parameterermittlung

6.2.1 Katalysatorparameter

Die Porenstruktur eines Katalysators läßt sich mit wenigen Parametern nur sehr grob beschreiben. Andererseits ist es sinnlos, komplizierte Modelle anzusetzen, deren Parameter (z.B. "Permeabilität", "Porenmünderverteilung") praktisch unzugänglich sind. Deshalb werden hier nur die herkömmlichen, einfachen Ansätze verwendet, deren gelegentliche Modellschwäche in nicht genau faßbare Faktoren wie z.B. dem Tortuositätsfaktor τ zusammengefaßt ist.

6.2.1.1 Unimodale Porenradienverteilung

Wenn die Porenradienverteilung nur ein einziges ausgeprägtes Maximum aufweist, kann der mittlere Porenradius $\bar{r}_p$ mit dem Wheeler'schen Parallelporenmodell /6.3/ abgeschätzt werden.

$$\bar{r}_p = 2 \frac{\epsilon_p}{g_p} S_g, \quad \epsilon_p = 1 - g_p/g_s \quad (59)$$

Dieser Ansatz ist nicht - wie oft vermerkt - auf zylindrische Poren beschränkt, sondern stellt den hydraulischen Radius von Poren mit beliebiger Querschnittsgeometrie dar. Darüber hinaus gilt dieser Ansatz auch für Schüttungen. Die Gl.(59) stellt also eine für Transportvorgänge vernünftige Größe dar. Würde man den Porenquerschnitt von unregelmäßigen Poren durch flächengleiche Kreise oder Inkreise ersetzen, würden sich bis zu 50% höhere Werte für $\bar{r}_p$ ergeben. Wenn eine Porenradienverteilung vorliegt, kann ein repräsentativer Porenradius aus dieser Verteilung als integraler

Mittelwert nach Gl.(60) abgeschätzt werden /6.4/.

$$\bar{r}_p = (1/\epsilon) \int_0^\epsilon r_p(\epsilon) d\epsilon \quad (60)$$

6.2.1.2 Bimodale Porenradienverteilung

Bei einer Porenradienverteilung mit zwei ausgeprägten Maxima lassen sich die effektiven Diffusionskoeffizienten wiederum nach der Bosanquet-Formel berechnen /6.3/.

$$1/D_e = 1/D_{e \text{ mic}} + 1/D_{e \text{ mac}} \quad (61)$$

Mit

$$D_{e \text{ mic}} = (\epsilon_{\text{mic}}/\tau) D_{\text{mic}} \quad (62)$$

$$D_{e \text{ mac}} = (\epsilon_{\text{mac}}/\tau) D_{\text{mac}} \quad (63)$$

In der Regel ist für D_{mic} nur die Knudsendiffusion in den Microporen in Betracht zu ziehen, während für D_{mac} nur die Molekulardiffusion in den Macroporen zu berücksichtigen ist /6.3/. Die Volumenanteile ϵ_{mic} und ϵ_{mac} für die Micro- und Macroporen sind der Porenradienverteilung zu entnehmen.

6.2.1.3 Tortuositätsfaktor

Die Haupteinflußgrößen für den Tortuositätsfaktor τ sind die Art des Katalysatormaterials und dessen Porosität. Um die Einflüsse dieser Größen quantitativ zu erfassen, wurden bereits die in der Literatur angegebenen effektiven Diffusionskoeffizienten untersucht und empirische Korrelationen vorgeschlagen /6.15/. Mit diesen Korrelationen ist

eine Abschätzung innerhalb enger Grenzen möglich. Für Katalysatoren aus verpreßtem Pulver wird die Korrelation (64) vorgeschlagen, während aus einem Gel hergestellte Katalysatoren mit der Beziehung (65) beschrieben werden können.

$$\epsilon/\tau = \epsilon^m / (2 - \epsilon)^{m+1} \quad (64)$$

$$\epsilon/\tau = \exp(m(1 - 1/\epsilon)) \quad (65)$$

Der Parameter m ist dabei für das jeweilige Katalysatormaterial typisch und kann für untersuchte Katalysatoren ebenfalls /6.15/ entnommen werden. Hinweise auf die Verhältnisse in flüssigkeitsgefüllten Katalysatoren sind /6.16/ zu entnehmen.

6.2.1.4 Wärmeleitung, Dichte, Wärmekapazität

Die Theorie der Wärmeleitung poröser Körper ist noch nicht weit entwickelt /6.14/. Am praktikabelsten erscheint die Korrelation (66) von Woodside /6.17/.

$$\lambda_e = \lambda_s (\lambda_g/\lambda_s)^{1-\epsilon_p} \quad (66)$$

Zahlenwerte können außerdem den in /6.14, p. 426/ abgebildeten Diagrammen entnommen werden. Vergleiche zwischen Messungen und Korrelationswerten gibt Soomro /6.17/.

Für die Dichte des Korns gilt unter Vernachlässigung des Gasinhaltes die Gl.(67).

$$\rho_p = \rho_o (1 - \epsilon_p) \quad (67)$$

Der analoge Zusammenhang wird hier auch für die spezifische

Wärme nach Gl.(68) angenommen.

$$c_{p\ e} = c_{p\ o} (1 - \epsilon_p) \quad (68)$$

Der Index o steht dabei jeweils für einen fiktiven Grenzwert bei $\epsilon_p \rightarrow 0$.

6.2.1.5 Leerraum und spezifische Oberfläche der Schüttung

Der Leerraumanteil eines festen Katalysatorbettes ist durch Gl.(69) aus dem Verhältnis von Schüttdichte ρ_b und Partikeldichte des Katalysators ρ_p zu errechnen.

$$\epsilon_b = 1 - \rho_b / \rho_p \quad (69)$$

Für die auf das Schüttvolumen bezogene spezifische äußere Oberfläche von kugelförmigen Katalysatorpartikeln gilt die Gl.(70).

$$a = (1 - \epsilon_b) \cdot 0_v = (1 - \epsilon_b) \cdot 6/d_p = (6/d_p)(\rho_b/\rho_p) \quad (70)$$

Für Abweichungen von der Kugelform werden die Stoffübergangskorrelationen häufig für einen Äquivalentdurchmesser nach Gl.(71) angepaßt, wobei A_p die Partikeloberfläche darstellt.

$$d_p = (A_p/\pi)^{0,5} \quad (71)$$

Für einen Zylinder mit $H = D$ würde sich damit z.B. der Äquivalentdurchmesser zu $d_p = D(1,5)^{0,5}$ ergeben.

6.2.2 Reaktorparameter

In den Beziehungen für die Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten (53) und (54) kommen die Colburn'schen j_D - bzw. j_H -Faktoren vor. Sie werden mit Hilfe von Korrelationen bestimmt, die für die betreffenden Strömungsverhältnisse zutreffen, z.B. für

- Festbettreaktoren
- Wirbelschichtreaktoren
- Einzelkornreaktoren

wegen der technischen Bedeutung für die Gestaltung der Katalysatorkörner sei hier nur der erste Fall behandelt.

6.2.2.1 Stoffübergang

In den Übersichten von Hanratty /6.18/, Wakao /6.19/ und Colquhoun /6.20/ sind zahlreiche Korrelationen zitiert und verglichen. An dieser Stelle sei nur die neuere Korrelation (72) von Dwivedi /6.21/ angegeben.

$$\epsilon_b j_D = 0,4548 \operatorname{Re}^{-0,4069} \quad (1 < \operatorname{Re} < 10000) \quad (72)$$

6.2.2.2 Wärmeübergang

Auch hier gibt es Übersichten von Hanratty /6.18/, Balakrishnan /6.22/, Chandrasekhara /6.23/ und Hoffmann /6.24/. Hier sei nur die als zuverlässig geltende Korrelation (73) von Thodos /6.25/ angegeben.

$$\epsilon_b j_H = 2,06 \operatorname{Re}^{-0,575} \quad (100 < \operatorname{Re} < 2500) \quad (73)$$

Die Wärmestrahlung kann bei $d_p \leq 6 \text{ mm}$ unterhalb von 400°C vernachlässigt werden /6.26/.

6.2.3 Zusammenhang von Variablen und Parametern

Ziel der Überlegungen zur Dimensionierung von Katalysatorkörnern ist es, den Stoffstrom der gewünschten Komponente N_i bzw. deren Selektivität S_{ik} zu maximieren. Dies kann durch die geeignete Einstellung der freien Reaktorvariablen und der durch die Herstellung der Katalysatorkörner beeinflussbaren physikalischen Katalysatorparameter geschehen. Die Variablen und Parameter lassen sich nach ihrer funktionalen Abhängigkeit einteilen, wie die folgende Tabelle zeigt:

Fluid	Variable	Katalysator	Parameter
freie	$c_{ib} \ T_b \ G$	einstellbare	$\epsilon_p \ \epsilon_b \ S_g \ d_p \ d_a$
stoffdatenbedingte	$D_{ij} \ \mu \ c_p \ g_g$	materialbedingte	$\lambda_o \ g_{po} \ c_{po}$
abhängige	$N_i \ J_H \ r_{ie} \ S_{ik}$ $\eta_i \ j_D \ j_H \ T_p$	abhängige	$\bar{r}_p \ \tau \ \lambda_e \ g_{pe}$ $c_{pe} \ a$

Die abhängigen Größen ergeben sich jeweils aus der Lösung der Modellgleichungen bzw. aus den betreffenden Korrelationen. Für den einfachen Fall einer Reaktion 1. Ordnung hat Schlosser /6.3/ die Abhängigkeit des Katalysatorwirkungsgrades η von den Fluid- und Katalysatorparametern darge-

stellt. Für den interessanteren und wichtigeren Fall komplexer Reaktionen ist eine derartige Untersuchung noch nicht durchgeführt worden. Wegen der Vielfalt möglicher komplexer Reaktionskinetiken können die Zusammenhänge für diese Reaktionen nicht mehr in allgemeiner Form, z.B. in Diagrammen wie bei /6.3/, geschlossen dargestellt werden. Vielmehr ist jedes sich stellende Problem gesondert durchzurechnen. Hierzu wurde ein allgemeines Rechenprogramm erstellt, mit dem exemplarisch für die Kinetik der Butanoxidation die Selektivität und die pseudohomogenen Reaktionsgeschwindigkeiten für einige Katalysatordimensionierungen berechnet werden (Abschnitt 6.5).

6.3 Lösung der Modellgleichungen

Zur Lösung der Modellgleichungen hat sich die Kollokationsmethode /6.2/ bewährt. Mit ihr werden die partiellen Differentialgleichungen (1) und (2) in gewöhnliche Differentialgleichungen umgewandelt. Im stationären Fall ergeben sich dann nichtlineare, algebraische Gleichungssysteme. Diese werden bei Anwendung der Kollokationsmethode meistens mit einem Newton-Raphson-Verfahren gelöst /6.2/. In komplexen Fällen kann damit jedoch insbesondere bei schlechten Startwerten oft keine Konvergenz mehr erreicht werden. Es wurde daher zur Lösung dieses Problems eine sog. Transient-Methode entwickelt /6.27/ und erfolgreich eingesetzt. Eine Verkleinerung der Dimension des Problems durch Einführung von Reaktionslaufzahlen ist nicht möglich, da diese nur bei gleichen Transportparametern für alle Komponenten anwendbar sind. Die Reduktion des Gleichungssystems auf die Anzahl der linear unabhängigen Gleichungen R_v ist nur bei konstanten Stofftransportparametern möglich, also z.B. bei

ausschließlicher Knudsendiffusion. Um dieser Beschränkung nicht zu unterliegen, wird mit der vollen Dimension des Problems gerechnet, d.h. es werden alle Stoffe bilanziert. Die rechentechnischen Details sind in der folgenden Programmbeschreibung geschildert.

6.4 Rechenprogramm zur Simulation und Optimierung von Katalysatorkörnern

6.4.1 Aufgaben des Programms

Das Rechenprogramm ermöglicht die Berechnung stationärer Konzentrationsprofile im Korninneren sowie der Konzentrations- und Temperaturdifferenzen zwischen Kornrand und Hauptstrom. Außerdem werden wichtige Zielgrößen wie pseudohomogene Reaktionsgeschwindigkeiten und Stoffströme am Katalysatorrand bestimmt. Es können beliebig komplexe Reaktionssysteme mit beliebigen Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen verarbeitet werden. Aus den errechneten Profilen kann z.B. abgelesen werden, ob ein erwünschtes Produkt auch ins Innere des Korns diffundiert und damit verloren geht.

Ferner ist eine Auslegung von Katalysatorkörnern möglich, worunter eine Optimierung beliebiger abhängiger Variabler oder Parameter des Systems (letzte Zeile der Tabelle in Abschnitt 6.2.3), z.B. die Maximierung des Stoffstroms eines erwünschten Zwischenprodukts, unter Variation beliebiger unabhängiger Parameter oder Variabler (oberste Zeile der Tabelle in Abschnitt 6.2.3), z.B. Korndurchmesser und Bulktemperatur, zu verstehen ist.

6.4.2 Zugrunde gelegtes Modell

Es wird das in Abschnitt 6.1 beschriebene pseudohomogene Katalysatormodell mit Randbedingungen 3. Art verwendet, wobei die folgenden Vernachlässigungen getroffen werden:

1. Isothermie im Katalysatorkorn

Der Temperaturgradient im Inneren des Korns ist bei der Wärmeleitfähigkeit üblicher Katalysatoren angemessener Dimensionierung in der Regel vernachlässigbar, wie die Prater-Zahlen technischer Reaktionen zeigen /6.33, Table 3.7a-1/.

2. Isobarie im Katalysatorkorn

Der durch Molzahländerung der Reaktion oder Knudsendiffusion verursachte Druckgradient im Inneren des Korns ist im allgemeinen so gering, daß ein daraus resultierender Stofftransporteffekt vernachlässigt werden kann, wie Haynes /6.28/ und Evenchik /6.29/ gezeigt haben. Der aus Molzahländerungen resultierende konvektive Stefan-Strom ist jedoch durch die Formulierung der Diffusionskoeffizienten nach Gl.(30) berücksichtigt.

3. Ausschließliche Gasdiffusion

Der Beitrag der Oberflächenmigration zum Stofftransport wird gegenüber der Gasdiffusion vernachlässigt. Die Oberflächenmigration liefert nur in Sonderfällen einen wesentlichen Beitrag zum Stofftransport /6.6/.

Alle weiteren Details der Modellierung entsprechen der Beschreibung in den Abschnitten 6.1 und 6.2.

6.4.3 Programmstruktur

Die einzelnen Programmteile und ihre Verknüpfung sind in

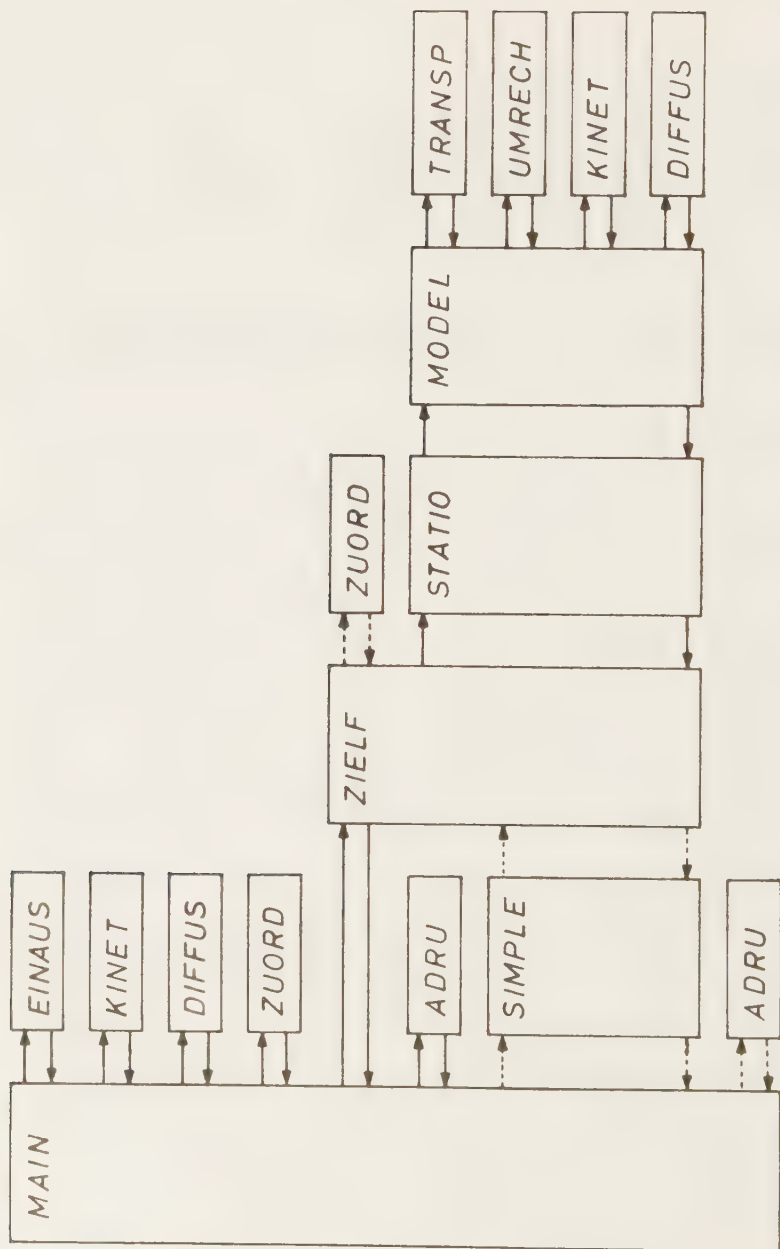


Abb. 6-1 Struktur des Rechenprogramms

Abb. 6-1 dargestellt. Die Rechtecke stellen dabei das Haupt- und die verschiedenen Unterprogramme dar. Nach rechts sind die Programmebenen, nach unten ist der zeitliche Programmablauf aufgetragen.

6.4.4 Beschreibung der Programmteile

6.4.4.1 Hauptprogramm MAIN

Das Hauptprogramm steuert den Programmablauf der Unterprogramme. Im Falle von NOPT = 0 wird keine Optimierung vorgenommen.

6.4.4.2 Unterprogramm EINAUS

Dieses Unterprogramm liest alle benötigten Daten ein und druckt sie zur Kontrolle wieder aus. Die Art und die Formate der Eingabedaten sind in Abschnitt 6.4.5 aufgeführt. Außerdem werden konstante Parameter berechnet bzw. vorbereitet.

6.4.4.3 Unterprogramm ZUORD

In diesem Unterprogramm wird durch den Anwender festgelegt, welche unabhängigen Parameter bzw. Variablen einer Optimierung unterworfen werden sollen. Bei der Hintransformation werden diese Größen dem Feld OPTVAR zugewiesen, bei der Rücktransformation erfolgt die Umkehrung, wobei die physikalisch sinnvollen Grenzen der jeweiligen Größen zu berücksichtigen sind. Die Programmierung entspricht der im Programmsystem FIBSAS /6.30/ angegebenen Weise.

6.4.4.4 Unterprogramm ZIELF

In diesem Unterprogramm wird die zu minimierende Zielgröße FZIEL der Optimierung vom Anwender formuliert.

6.4.4.5 Unterprogramm STATIO

Dieses Unterprogramm enthält den Lösungsalgorithmus für die algebraisierten Modellgleichungen. Der Algorithmus wurde bereits in /6.27/ vorgestellt.

6.4.4.6 Unterprogramm MODEL

Das Unterprogramm enthält die Modellgleichungen. Zunächst werden die Konzentrationen und die Temperatur am Katalysatorrand nach Gl.(50), (51) und (44) ausgerechnet. Die Modellgleichungen werden mit der Kollokationsmethode /6.2/ algebraisiert, wobei zusätzlich variable Diffusionskoeffizienten durch Anwendung der Kettenregel berücksichtigt werden /6.31/.

6.4.4.7 Unterprogramm TRANSP

In diesem Unterprogramm werden die äußeren Transportvorgänge an das Katalysatorkorn berechnet. Die j_D - und j_H -Faktoren werden nach Gl.(72) und (73) berechnet. Die Stoffströme werden aus den vorhandenen Konzentrationsverteilungen für den Randpunkt mit der Kollokationsmethode berechnet. Sie hinken bei der iterativen Lösung des Gleichungssystems somit stets um eine Iteration nach. Die Be-

rechnung der Stoffübergangskoeffizienten und der Konzentrationen am Katalysatorrand folgt dann strikt der bei Bird et al. /6.5, Problem 18.E, Example 21.8-1/ gezeigten rigorosen Durchrechnung, wobei zur Adaption an komplexe Reaktionen die stöchiometrischen Koeffizienten wiederum durch die betreffenden Bildungsgeschwindigkeiten ersetzt wurden.

6.4.4.8 Unterprogramm UMRECH

Hier erfolgt die Umrechnung von Pseudomolenbrüchen in verschiedene benötigte Konzentrationsmaße, wobei das ideale Gasgesetz benutzt wird.

6.4.4.9 Unterprogramm KINET

In diesem Unterprogramm werden vom Anwender die beliebigen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen des behandelten Reaktionssystems angegeben. Anschließend werden mit der stöchiometrischen Matrix die Produktionsraten der einzelnen Stoffe berechnet.

6.4.4.10 Unterprogramm DIFFUS

An dieser Stelle werden die effektiven Diffusionskoeffizienten im Korn nach den Gl.(67), (59), (64) oder (65), (30) und (38) berechnet.

6.4.4.11 Unterprogramm SIMPLE

Dieses Unterprogramm enthält die Optimierroutine nach dem Simplex-Verfahren /6.32/.

6.4.4.12 Unterprogramm ADRU

Hier werden alle interessierenden Größen als Ergebnis der Rechnung ausgedruckt.

6.4.5 Eingabedaten

Die einzulesenden Datenkarten sind in der folgenden Liste aufgeführt:

No.	Inhalt	Format	Bedeutung
1	ANAME	20A4	Bezeichnung des Problems
2	N	5I2,	Anzahl der Stoffe incl. Inert
	M	2I5	Anzahl der Reaktionen
	L		Anzahl der Kollokationsstellen incl. Randpunkt
	NDIGIT		Rechengenauigkeit (Zahl der Ziffern)
	KOPT		Zahl der zu opt. Parameter
	NOPT=0:		Keine Optimierung
	NITER1		Maximalzahl der Funktionsaufrufe des Lösungsalgor.
	NITER2		Maximalzahl der Funktionsaufrufe der Optimieroutine
3.1	NUE(I,J)	20F4.2	Stöchiometrische Matrix
.	I=1...N		(incl. Inertstoffe)
3.M	J=1...M		1 stöch. Gl. $\hat{=}$ 1 Karte
4.1	AK(I,J)	6E13.6	Kinetische Matrix
.	J=1...M		1 Komponente $\hat{=}$ 1 Karte
4.N	I=1...N		

No.	Inhalt	Format	Bedeutung
5	AK(N+1,J) J=1...M	6E13.6	Stoßfaktoren
6	AK(N+2,J) J=1...M	6E13.6	Aktivierungsenergien
7	AK(N+3,J) J=1...M	6E13.6	Gleichgewichtskonstanten
8	MG(I) I=1...N	6E13.6	Molekulargewichte (kg/kmol)
9	HE(I) I=1...N	6E13.6	Bildungsenthalpien (kJ/kmol) exotherme Verb. = neg. H _B
10	DV(I) I=1...N	6E13.6	Diffusionsvolumina nach Fuller, Schettler, Giddings
11	YB(I) I=1...N	6E13.6	Molenbrüche im Bulk
12	TB PB G MUE CP LAMBDA	6E13.6	Temperatur im Bulk (K) Druck im Bulk (N/m ²) Querschnittsbelastung (kg/m ² s) Zähigkeit (kg/m s) Wärmekapazität (kJ/kg K) Wärmeleitfähigkeit (kJ/m s K) (alle Fluidaten bei 273 K, 1 bar)
13	EPSB ASCHUE	6E13.6	Lückengrad der Schüttung Spez. Oberfläche der Schüttung (m ² /m ³)
14	DP DA RHOP EPSP SG TORTP	6E13.6	Partikeldurchmesser (m) Aktive Schichtdicke (m) Partikeldichte (kg/m ³) Partikelporosität Spez. Oberfläche (m ² /kg) Tortuositätsparameter m
15.1 . . 15.L	A(K,K) K=1...L	5E16.9	Kollokationsmatrix A
16.1 . . 16.L	B(K,K) K=1...L	5E16.9	Kollokationsmatrix B

No.	Inhalt	Format	Bedeutung
17	RAD(K) K=1...L	5E16.9	Kollokationsstellen
18.1	Y(K,I) . I=1...N . K=1...L-1	6E13.9	Startwerte für Pseudomolen- brüche im Korninneren (1 Koll. Stelle $\hat{=}$ 1 Karte)
18.L-1			

Das Rechenprogramm ist im Rechenzentrum des Instituts für Technische Chemie hinterlegt.

6.5 Simulation und Auslegung von Katalysatorkörnern für die Butanoxidation

Die Vorgänge im Inneren eines Katalysatorkorns können bei komplexen Reaktionen erheblichem Einfluß auf die Reaktorleistung haben. So zeigte z.B. Carberry /6.34/, daß die Ausbeute einer Folgereaktion in einem Rohrreaktor von 87 auf 71 % absinkt, wenn Stofftransportbehinderungen auftreten. Es soll daher mit Hilfe des oben beschriebenen Rechenprogramms untersucht werden, welche Einflüsse auf die differentielle Selektivität und den differentiellen Umsatz durch die Gestaltung des Katalysatorkorns am Beispiel der Butanoxidation zu MSA zu erwarten sind.

6.5.1 Konzentrationsprofile im Labor-Kontakt

An Hand einer detaillierten Berechnung der Konzentrationsprofile des im Laborreaktor verwendeten Katalysators mit der ermittelten Kinetik soll überprüft werden, ob diese tatsächlich ohne Beeinflussung durch Transportvorgänge bestimmt wurde. Mit dieser Rechnung kann auch kontrolliert

werden, ob die in Abschnitt 3.3 vorgenommene Abschätzung der Transporteinflüsse mit Hilfe von a-priori-Kriterien zutreffend war. Die experimentelle Bestimmung der physikalischen Daten des Katalysators hatte folgende Ergebnisse:

Mittlerer Korndurchmesser	d_p	0,001	m
Dichte des Feststoffs	ρ_s	3890	kg/m ³
Dichte der Katalysatorpartikel	ρ_p	1860	kg/m ³
Partikelporosität	ϵ_p	0,522	-
Spezifische Oberfläche (BET)	S_g	7800	m ² /kg
Schüttdichte	ρ_b	866	kg/m ³
Bettporosität	ϵ_b	0,534	-
Wärmeleitfähigkeit	λ_p	5,066 10^{-4}	kJ/m s K

Die Berechnung beruht auf folgenden Betriebsbedingungen des Laborreaktors:

Fluidtemperatur	T_b	773	K
Druck	P_b	1,3	bar
Querschnittsbelastung	G	19,8	kg/m ² s
Zähigkeit	μ	0,471 10^{-4}	kg/m s
Spezifische Wärme	c_p	1,088	kJ/kg K
Wärmeleitfähigkeit	λ	0,336 10^{-4}	kJ/m s K
Bettporosität	ϵ_b	0,534	-

Das Ergebnis der Rechnung ist in Abb. 6-2 graphisch dargestellt. Die Temperaturdifferenz zwischen Fluid und Korn beträgt 0,174 K. Der Konzentrationsabfall von Butan im Korn liegt unter 5 %, wobei die Bildungsgeschwindigkeit von MSA um 6 % abfällt. Die Transporteinflüsse sind also auch an der oberen Grenze des untersuchten Temperaturbereichs noch vernachlässigbar und die a-priori-Kriterien haben eine zutreffende Abschätzung ermöglicht.

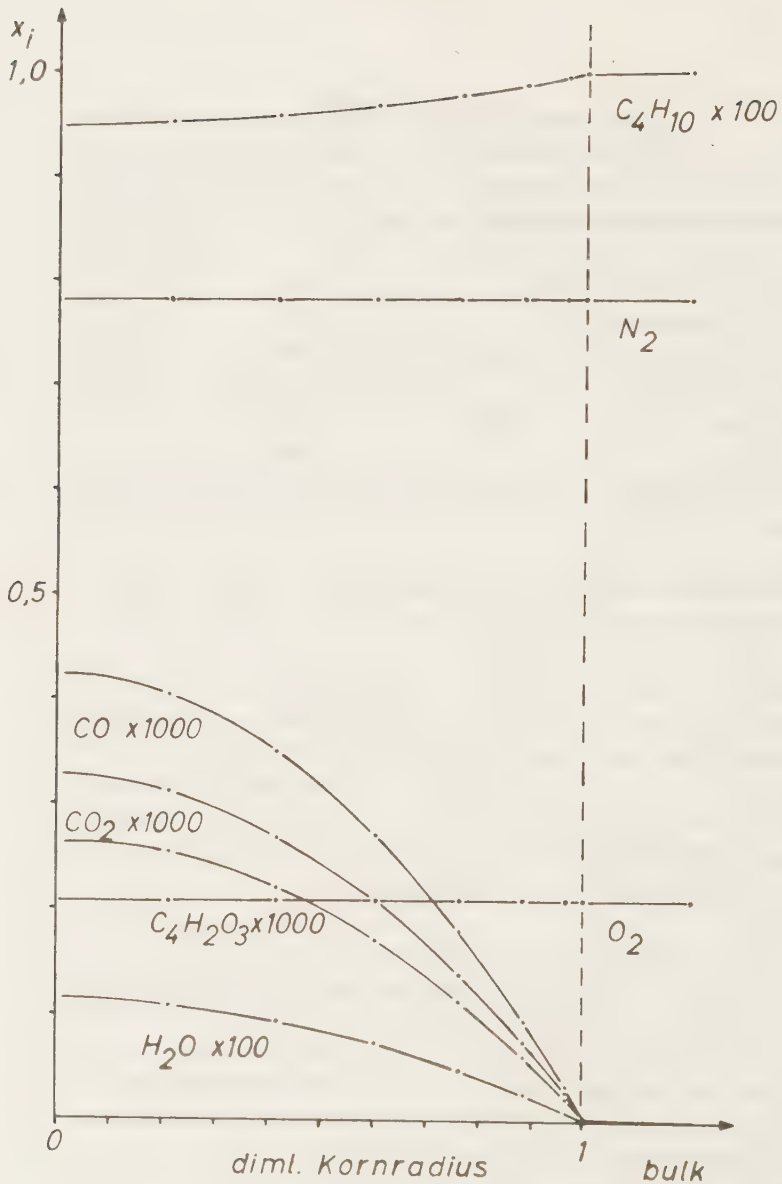


Abb. 6-2 Konzentrationsprofile im Labor-Kontakt ($d_p = 1$ mm)

6.5.2 Konzentrationsprofile im Festbett-Kontakt

Gegenüber dem Katalysator im Laborreaktor wurde der Korn-durchmesser auf einen für Festbettreaktoren üblichen Wert von 6 mm festgelegt. Bei den Betriebsbedingungen haben sich folgende Werte geändert:

Druck	P_b	2,0	bar
Querschnittsbelastung	G	2,5	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
Bettporosität	ε_b	0,47	-

Die Temperaturdifferenz im Grenzfilm um das Korn beträgt jetzt 6,56 K. Die Ergebnisse der Rechnung sind wiederum in Abb. 6-3 graphisch dargestellt. Die starken Konzentrationsgradienten setzen die nach Gl.(57) berechneten Wirkungsgrade und damit die pseudohomogenen Reaktionsgeschwindigkeiten erheblich herab:

i	O_2	H_2O	CO_2	CO	$C_4H_{10}O_3$	C_4H_{10}
η_i	0,738	0,598	0,798	0,660	0,450	0,599

Wie dem Profil für MSA zu entnehmen ist, wird die maximale Konzentration erst kurz vor dem Kornzentrum erreicht, so daß der in das Korninnere diffundierende Anteil von MSA relativ klein ist und die Selektivität dadurch nur wenig beeinträchtigt wird. Für das interessierende Zwischenprodukt MSA sind die Zahlenwerte aus dem Rechnerausdruck wiedergegeben:

KL. RADIUS X	P	C	D EFF.	RATE
TOFF 6	98.85888			
169186E+00	0.257624E-02	0.515249E+03	0.794834E-04	0.356083E-05
333585E+00	0.258410E-02	0.516821E+03	0.797258E-04	0.383128E-05
882229E+00	0.252136E-02	0.504272E+03	0.777908E-04	0.381049E-05
289088E+00	0.234872E-02	0.468143E+03	0.722168E-04	0.380372E-05
51494E+00	0.199534E-02	0.399867E+03	0.615610E-04	0.379922E-05
524688E+00	0.147665E-02	0.295338E+03	0.455582E-04	0.379535E-05
28901E+00	0.875912E-03	0.175182E+03	0.278248E-04	0.379216E-05
78612E+00	0.354484E-03	0.708968E+02	0.189367E-04	0.378997E-05
88888E+01	0.928646E-04	0.185729E+02	0.296510E-05	0.378888E-05
K: 78 X	NI	KI	PS. H. RATE	WIRKUNGSGRAD
73888E+03	0.888888E+00	0.492626E-06	0.178631E+00	0.261892E-03
				0.469918E+00

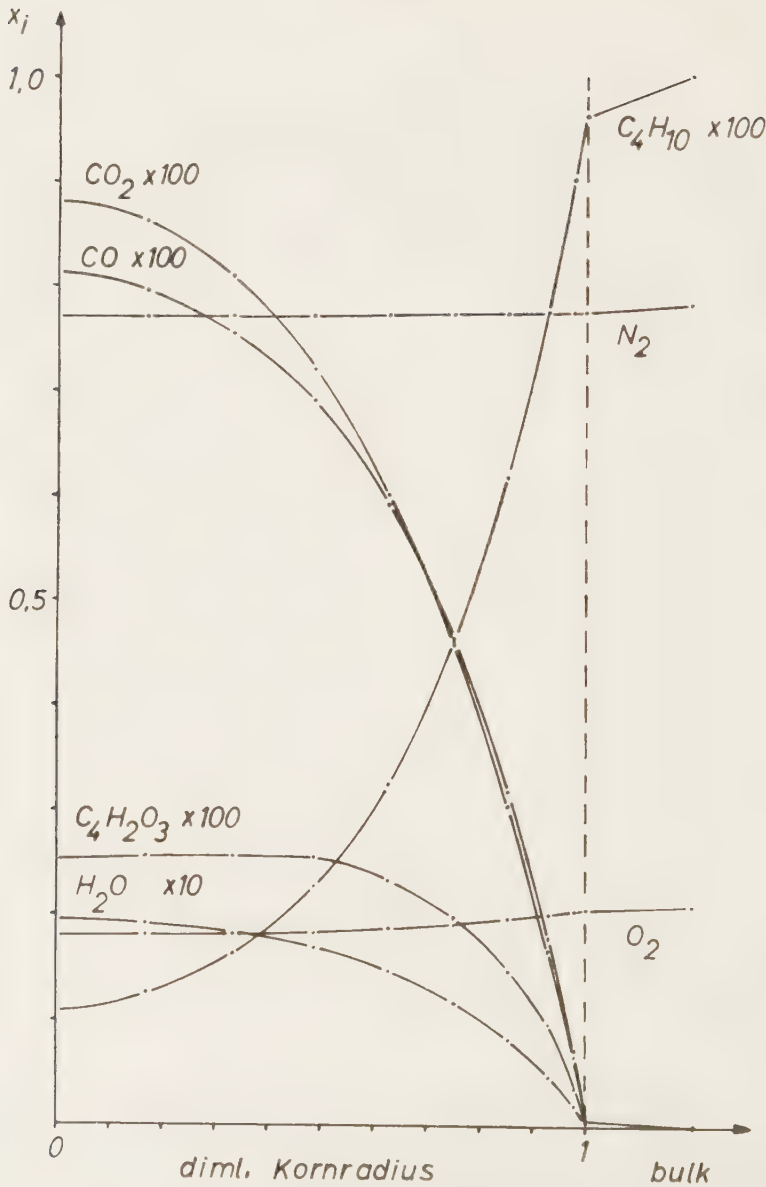


Abb. 6-3 Konzentrationsprofile im
Festbett-Kontakt ($d_p = 6 \text{ mm}$)

Interessant ist der Vergleich zwischen den hier nach Gl.(30) gebildeten Diffusionskoeffizienten und denjenigen, wie sie aus der als Näherung häufig empfohlenen /6.6/ /6.33/ Wilke'schen Mischungsregel (74) für ortsfeste Koordinate resultieren würden.

$$\frac{1}{D_i^g} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^S \frac{x_j}{D_{ij}} + \frac{1}{D_i^k} \quad (74)$$

Die sich unterscheidenden Anteile der Molekulardiffusion haben bei ortsfesten Koordinaten die folgenden Gewichtungen für die Kehrwerte der binären Diffusionskoeffizienten:

$$\text{Gl.(30):} \quad \sum_{j=1}^S (x_j - x_i) r_j / r_i \quad (75)$$

$$\text{Gl.(74):} \quad \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^S x_j \quad (76)$$

Die Gewichtungen stimmen für die Diffusion eines einzigen reagierenden Stoffes in eine stagnierende Mischung und für den Fall ohne chemische Reaktion überein. Die Wilke'sche Mischungsregel berücksichtigt nicht den durch die Reaktion erzeugten Stefan-Strom sowie die sonstigen durch die Reaktion aufgeprägten Schließbedingungen. Das hat folgende Konsequenzen:

Die Bilanzgleichungen für Inertstoffe haben mit Gl.(74) wegen $D_i \neq 0$ stets die Lösung $\nabla c_i = 0$. Bei einem vorhandenen Stefan-Strom müssen die Inertstoffe jedoch gegen diesen Strom diffundieren, was durch die Lösung mit Gl.(30) richtig wiedergegeben wird ($D_i = 0$, $\nabla c_i \neq 0$). Bei Zwischenprodukten, die ein Maximum im Profil aufweisen gilt nach

Gl.(30) an dieser Stelle wegen $r_i = 0$ auch $D_i = 0$. An dieser Stelle kommt es deswegen auch zu einer sprungartigen Änderung der Diffusionskoeffizienten, da der Stefan-Strom einmal gleich- und einmal entgegengesetzt gerichtet ist. Dieser Effekt hat einen Einfluß auf die Lage des Maximums und wird von Gl.(74) nicht wiedergegeben.

Im vorliegenden Fall läuft die Reaktion unter sehr hohem Luftüberschuß ab und die Diffusion befindet sich im Übergangsbereich zwischen Molekular- und Knudsendiffusion. Der Stefan-Strom ist sehr gering, so daß sich diese Effekte nur schwach bemerkbar machen und in der Gewichtung (75) der Einfluß von x_j stark überwiegt. In diesem Fall stark verdünnter Reaktanden stellt die Gl.(74) eine gute Näherung dar.

6.5.3 Optimierung des Festbett-Kontaktes

Da die Konzentrationsprofile im vorausgegangenen Abschnitt erhebliche Verluste im Wirkungsgrad gezeigt haben, stellt sich die Frage, ob die physikalischen Parameter des Katalysatorkorns so verändert werden können, daß bei gleichen Außenabmessungen die Katalysatorleistung verbessert wird.

Während bei einfachen Reaktionen ein hoher Wirkungsgrad der aktiven Masse die Zielgröße ist (maximales N_i am Katalysatorrand), tritt bei komplexen Reaktionen die Selektivität in den Vordergrund (maximales N_j/N_i am Katalysatorrand). Bei komplexen Reaktionen kann jedoch weder Umsatz noch Selektivität allein eine vernünftige Zielgröße darstellen, da ein hoher Umsatz allein eine geringe Selektivität und eine hohe Selektivität allein nur geringe Umsätze favorisieren würde. Als vernünftig erscheint daher das Produkt aus beiden Größen, die Ausbeute (maximales

N_j am Katalysatorrand). Der Kehrwert dieses Stoffstroms von MSA wurde als Zielfunktion des Optimierprogramms gewählt.

Die zu variierenden Parameter aus der Tabelle in Abschnitt 6.2.3 sind zweckmäßigerweise ϵ_p , S_g und d_a . Für diese Größen sind jedoch bei einer Optimierung die physikalisch sinnvollen Grenzen zu beachten:

Bei der Kornporosität wird die untere Variablen­grenze von $\epsilon_p = 0$ bei einer Optimierung ohnehin nicht tangiert; das Optimum liegt bei fast allen Reaktionen bei $\epsilon_p \rightarrow 1$, da dann die Diffusion am wenigsten behindert ist. Ausnahmen treten nur dann auf, wenn z.B. sehr große Moleküle an der Diffusion behindert werden sollen. Bei der Herstellung des Katalysators kann jedoch eine bestimmte maximale Porosität nicht überschritten werden, um die erforderliche mechanische Festigkeit zu erhalten. Das bedeutet, daß bei einer Optimierung die Porosität begrenzt werden muß: $\epsilon_p < \epsilon_{p \max}$.

Bei der spezifischen inneren Oberfläche wird der untere Grenzwert $S_g = 0$ ebenfalls nicht tangiert, da dann auch die Reaktionsgeschwindigkeit gegen 0 geht. Nach oben wird S_g durch Gl.(59) begrenzt, da bei zu großer Oberfläche die Knudsendiffusion limitierend wirkt. Es ist jedoch fraglich, ob die angestrebten hohen Oberflächen auch hergestellt werden können, ansonsten ist auch hier eine Obergrenze vorzusehen: $S_g < S_{g \max}$. Wenn die Zahl der aktiven Zentren jedoch nicht in einem festen Verhältnis zur Oberfläche steht, entfällt der Zusammenhang mit Gl.(59).

Die aktive Schichtdicke kann Werte zwischen 0 und $d_p/2$ annehmen. Innerhalb dieser Grenzen gibt es keine grundsätzlichen Einschränkungen durch die Herstellbarkeit. Diese Größe wird auch in der Praxis variiert, so werden z.B. bei der MSA-Synthese aus Benzol Schalenkatalysatoren eingesetzt /6.35/.

In der Rechnung wurden folgende Fälle betrachtet:

Zunächst wurden alle Parameter zur Optimierung freigegeben. Die Optimierung wurde jedoch abgebrochen, da bei $\epsilon_p \rightarrow 1$ unrealistisch hohe Oberflächen und verschwindend geringe aktive Schichtdicken angestrebt wurden.

Bei der nächsten Optimierung wurde ϵ_p auf den vorhandenen Wert von 0,52 begrenzt. Nach 200 Iterationen wurde die Optimierung bei $S_g = 2,8 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ und $d_a = 0,1046 \text{ mm}$ abgebrochen, da eine Steigerung der Oberfläche über das 3,6-fache des ursprünglichen Wertes als unrealistisch angesehen wurde. Der Stoffstrom von MSA wurde dabei auf das 1,37-fache gesteigert.

In der dritten Optimierung wurde auch die spezifische Oberfläche auf den gemessenen Wert von $7800 \text{ m}^2/\text{kg}$ begrenzt. Wie bereits aus dem Profil im vorigen Abschnitt zu sehen war, bleibt dann für eine Optimierung nicht mehr viel Spielraum. Das Optimum wurde dann bei $d_a = 0,00281 \text{ m}$ gefunden, also nur wenig unterhalb des Vollmaterials mit $d_a = 0,003 \text{ mm}$. Der Stoffstrom wurde dabei nur um 0,22 % gesteigert.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit bei der gegenwärtigen Oberfläche des Katalysators nicht wesentlich schneller abläuft als die Stofftransportgeschwindigkeit, bringt eine Verringerung der aktiven Schichtdicke keinen merklichen Vorteil. Wenn die Oberfläche jedoch durch den Herstellungsprozeß wesentlich vergrößert werden könnte, so ist bei gleichzeitiger Verringerung der aktiven Schichtdicke eine höhere MSA-Ausbeute zu erwarten als mit dem jetzigen Vollmaterial. Bei schneller ablaufenden partiellen Oxidationen, z.B. bei der Phthalsäureanhydrid-Synthese werden aktive Schichtdicken von wenigen Millimeterbruchteilen eingesetzt /6.36/.

Da unter den vorliegenden Bedingungen der Butanoxidation die möglichen Effekte nur relativ schwach ausfallen, ist diese Reaktion für ein Demonstrationsbeispiel zur Katalysatorauslegung nicht sehr wirkungsvoll. Hier wären schnellere Reaktionen wie z.B. die Phthalsäureanhydrid-Synthese mit ausgeprägten Konzentrationsprofilen /6.27/ oder Reaktionen ohne hohen Inertgasüberschuß wie die oxidative Dehydrierung von C_4 -Kohlenwasserstoffen zu Butadien /6.33/ besser geeignet.

Es wird aber deutlich, daß für den "Mini-Reaktor" Katalysatorkorn insbesondere bei komplexen Reaktionen eine angemessene Auslegung notwendig ist.

7. Auslegung industrieller Reaktoren zur Butanoxidation

Ziel einer Reaktorauslegung ist es, maximale Selektivität und maximalen Umsatz bei einem Minimum an Investitions- und Produktionskosten zu erreichen. Um zu einer wirtschaftlich optimalen Prozeßführung beizutragen, sind die folgenden Prozeßvariablen im Reaktionsteil einer Anlage geeignet zu wählen:

- Temperaturführung
- Druckführung
- Verweilzeitführung
- Konzentrationsführung
- Phasen- bzw. Katalysatorführung

Ausgangspunkt für die Wahl der Prozeßvariablen ist die Kinetik der chemischen Reaktion. An Hand der kinetischen Daten kann bereits eine vorteilhafte Reaktionsführung abgeschätzt und eine Vorauswahl von geeigneten Reaktortypen getroffen werden (Abschnitt 7.1), für die dann eine detaillierte Vorausberechnung der zu erwartenden Reaktorleistung (Abschnitt 7.2 und 7.3) durchgeführt wird. Mit den Ergebnissen dieser Rechnung kann dann die Wirtschaftlichkeit verschiedener Synthesewege und Reaktortypen verglichen werden (Abschnitt 7.4).

7.1 Vorauswahl des Reaktortyps

Für die Butanoxidation kommen als heterogen-katalytische Gasphasenreaktion lediglich Festbett-Reaktortypen (Rohrreaktoren) oder Fließbett-Reaktortypen (Wirbelschichtreaktoren) in Frage, die gegebenenfalls parallel (Rohrbündel-

reaktor bzw. Wirbelschichttrinne) oder hintereinander (Hor-denreaktor bzw. Wirbelschichtkaskade) geschaltet oder mit einer Rückführung (Kreislaufreaktor) versehen werden können. Die Sonderkonstruktionen Flugstaubwolken- und Wanderbettreaktor werden nicht in Betracht gezogen.

Auf Grund der vorliegenden kinetischen Daten bestehen folgende Forderungen an die Reaktionsführung:

- Temperaturführung: Die Aktivierungsenergien der unerwünschten Parallel- und Folgereaktionen liegen niedriger als die der gewünschten Reaktion. Daher sollte die Reaktion bei möglichst hoher Temperatur ablaufen. Diese ist jedoch durch die Katalysatordesaktivierung begrenzt. Wird das Maximum der MSA-Konzentration erreicht, ohne daß das Reaktionsgemisch in dieser Zusammensetzung den Reaktor verlassen kann, sollte die Folgereaktion durch eine Temperaturabsenkung abgeschwächt werden (fallendes Temperaturprofil). Bei einer Zulaufkonzentration von 1,5 Vol% Butan und 750 K ergeben sich folgende Kennzahlen für die thermische Sensitivität der Reaktion:

	Reaktion zu MSA	Total- oxidation
Adiabatische Temperaturerhöhung		
$\Delta T_{ad} = -\Delta H_R x_o \bar{M} / c_p \quad (K)$	692,6	1455,6
Temperatursensitivität		
$E/RT_o^2 \quad (1/K)$	0,0206	0,01067
Wärmeentwicklungspotential		
$\Delta T_{ad} E/RT_o^2 \quad (-)$	14,32	15,54

Das sehr hohe Wärmeentwicklungspotential zeigt an, daß eine intensive Wärmeabführung und eine gute Temperaturkontrolle notwendig ist, um das Durchgehen des Reaktors zu vermeiden.

- Druckführung: Da bei einer irreversiblen Reaktion eine Druckänderung keine kinetischen Vorteile bringt, ist lediglich der Druckverlust der Anlage zu überwinden.

- Konzentrationsführung: Da die einzelnen Reaktionen in gleicher Weise von der Sauerstoffkonzentration abhängen, kann die Reaktion ohne Nachteil mit Luft betrieben werden. Da die partielle Oxidation von Butan eine höhere Reaktionsordnung hat als die Totaloxidation (größere Adsorptionskonstante), sollte die Butankonzentration möglichst hoch liegen. Sie ist jedoch durch die Wärmeabfuhr und die Explosionsgrenze (Die Angaben für die untere Zündgrenze in Luft bei 25°C schwanken zwischen 1,5 Vol% /7.1/ und 1,8 Vol% /7.2/, vermutlich wegen unterschiedlicher Zündenergien) limitiert.

- Katalysatorführung: Zur Vermeidung von lokalen Übertemperaturen kann der Katalysator verdünnt, d.h. mit inertem Material versetzt werden. Durch eine geeignete Verteilung des aktiven Materials in axialer Richtung kann die angestrebte Isothermie der Katalysatorschüttung insbesondere im Gebiet des "hot spot" besser angenähert werden.

- Verweilzeitführung: Wegen der enthaltenen Folgereaktionen ist eine möglichst enge Verweilzeitverteilung anzustreben, um das Zwischenprodukt MSA zu gewinnen.

Wenn man von einem Kreislaufreaktor absieht, der im großtechnischen Bereich für partielle Oxidationen nur bei thermisch äußerst sensitiven Reaktionen (z.B. Ethylenoxidation) eingesetzt wird, verbleiben aus der Vorauswahl nur zwei Reaktortypen: Der Rohrbündelreaktor mit hoher Kühlfläche und Wirbelschichtreaktor mit eingehängtem Wärmeaustauscher. Beide Reaktortypen haben entgegengesetzte hauptsächliche Vor- und Nachteile: Während der Rohrreaktor eine enge Verweilzeitverteilung und ein ausgeprägtes Tem-

peraturprofil aufweist, kann der Wirbelschichtreaktor mit einer breiten Verweilzeitverteilung nahezu isotherm betrieben werden. Welche Eigenschaft für die betreffende Reaktion wichtiger ist, hängt von der Kinetik ab; die zu erwartende Reaktorleistung soll daher in den folgenden Abschnitten für beide Typen vorausberechnet werden.

7.2 Auslegung eines Rohrreaktors

Das Hauptproblem bei der Vorausberechnung von Festbettreaktoren liegt in der zutreffenden Beschreibung des nichtisothermen Verhaltens des Festbetts /7.3/. Die sichere Berechnung des Wärmetransports aus der Katalysatorschüttung an die Reaktorwand ist jedoch besonders wichtig, weil die Temperaturverteilung den Reaktionsablauf und die Ausbeute von komplexen Reaktionen am stärksten beeinflusst.

Es wurde daher ein pseudohomogenes, zweidimensionales Reaktormodell benutzt. Es berücksichtigt den Wärme- und Stofftransport in radialer Richtung und vernachlässigt die Dispersion in axialer Richtung. Dieses Reaktormodell wird ausführlich von Hoffmann /7.4/ beschrieben. Die Konzentrations- und Temperaturprofile werden mit Hilfe der Kollokationsmethode in radialer Richtung und durch eine Runge-Kutta-Integration in axialer Richtung numerisch berechnet. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem FIBSAS /7.5/ durchgeführt. Die Dimensionen des Reaktors richten sich nach den technisch üblichen Abmessungen, die durch die Fertigungstechnik und die Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems (z.B. Mindestrohrlänge zur Aufrechterhaltung des Umlaufes der Salzbadschmelze) festgelegt sind. Die Daten des Reaktors sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Rohrlänge	L_t	3,2	m
Rohrdurchmesser (i. d.)	d_t	0,025	m
Korndurchmesser	d_p	0,005	m
Bettporosität	ϵ_b	0,47	-
Wärmeübergang	α_w	0,387	$\text{kJ/m}^2 \text{ s K}$
Wärmeleitung	$\lambda_{e,r}$	$1,346 \cdot 10^{-3}$	kJ/m s K
Wärmekapazität	c_p	1,088	kJ/kg K
Eingangsdruck	P_o	$2,0 \cdot 10^5$	N/m^2
Druckabfall	$\Delta P/\Delta L$	$0,16 \cdot 10^5$	N/m^3
Querschnittsbelastung	G	2,5	$\text{kg/m}^2 \text{ s}$
Eingangszähigkeit	η_o	$3,46 \cdot 10^{-3}$	kg/m s
Eingangsdichte	ρ_o	0,961	kg/m^3
Salzbadtemperatur	T_w	760	K
Eingangstemperatur	T_o	760	K
Eingangskonzentration	x_o	1,6	Vol% Butan

Die in Abschnitt 5 bestimmte Kinetik wurde unverändert übernommen, da der Katalysator so gestaltet sein soll, daß Transporteinflüsse vernachlässigbar sind. Die noch nicht von vornherein festliegenden Betriebsbedingungen wurden durch eine Optimierung gefunden, deren Zielgröße eine möglichst hohe Austrittskonzentration an MSA war. Variiert wurden die Zulauf- und Wandtemperaturen sowie die Katalysatorkonzentration. Das Optimum für die Temperatur liegt, wie zu erwarten, an der oberen Temperaturgrenze von 760 K, die willkürlich vorgegeben wurde, um eine zu starke Desaktivierung des Kontaktes zu verhindern. Das Optimum der Katalysatorkonzentration lag dagegen bei $548,5 \text{ kg/m}^3$, was bei einer Schüttdichte des Katalysators von 990 kg/m^3 einer

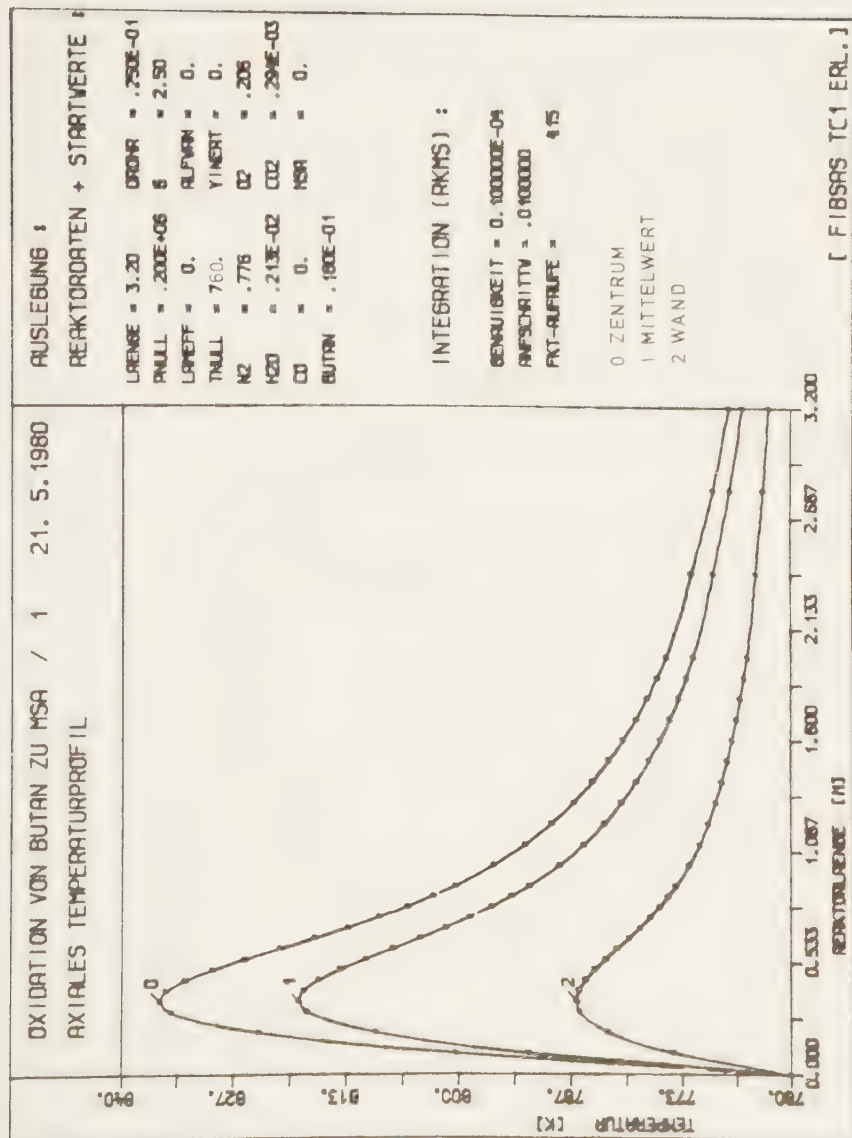


Abb. 7-1

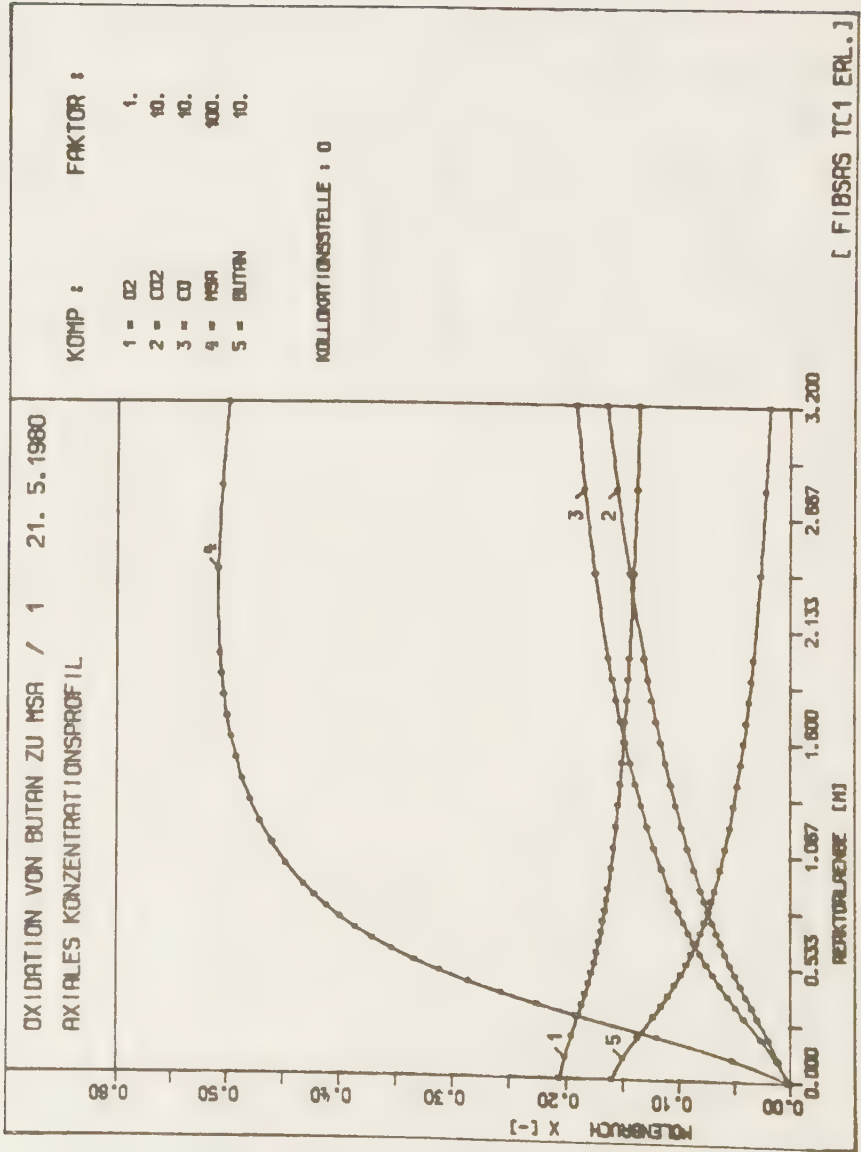


Abb. 7-2

Verdünnung auf 55,5 % der aktiven Masse entspricht. Die mit diesen Werten berechneten Temperatur- und Konzentrationsverläufe wurden auf einen Bildschirm ausgegeben und sind in den Abb. 5-1 und 5-2 gezeigt. Das Temperaturprofil weist den üblichen und für einen ausreichenden Umsatz auch notwendigen Temperaturpeak im ersten Drittel des Reaktors auf. Man sieht, daß eine optimale Temperatur, d.h. eine Temperatur dicht unterhalb der durch die Desaktivierung gesetzten Grenze nur in relativ kleinen Reaktorzonon verwirklicht werden kann. Das Konzentrationsprofil zeigt, daß das MSA fast mit der erreichten Maximalkonzentration den Reaktor verläßt, was durch die Katalysatorverdünnung erzielt wurde. Es werden 88,65 % des eingesetzten Butans umgesetzt, die MSA-Ausbeute beträgt 31,1 %, die Selektivität 35,1 %.

Diese Ergebnisse können mit ähnlichen Betriebsbedingungen eines industriellen Pilot-Reaktors /7.6, Example No. 8/ verglichen werden:

Schütthöhe	L_t	3,07	m
Rohrdurchmesser	d_t	0,025	m
Querschnittsbelastung	G	2,1125	kg/m ² s
Salzbadtemperatur	T_w	733	K
Hot-spot-Temperatur	T_{max}	778	K
Eingangskonzentration	x_o	1,6265	Vol% Butan
Ausbeute	Y	47,42	%

Wie man sieht, werden mit neueren Katalysatoren bereits bei tieferen Temperaturen bessere Ausbeuten erzielt. Unter günstigsten Bedingungen wird in /7.6/ sogar eine Ausbeute von 61 % erzielt. In bereits in Betrieb befindlichen Anlagen

werden Selektivitäten von 40 - 50 % erreicht /7.7/.

Der Rohrbündelreaktor stellt den fast ausschließlich für diese Reaktionen verwendeten Reaktortyp dar /7.8/. Der limitierende Faktor für die Leistung dieser Reaktoren liegt in diesem Fall wie allgemein bei partiellen Oxidationsreaktionen in der Wärmeabfuhr aus der Schüttung, die ohne Veränderungen an der Schüttung nur durch noch geringere Rohrdurchmesser und damit noch höhere Baukosten zu verbessern wäre.

7.3 Auslegung eines Wirbelschichtreaktors

Das Hauptproblem bei der Vorausberechnung von katalytischen Fließbettreaktoren liegt in der zutreffenden Beschreibung der Hydrodynamik der Wirbelschicht /7.1/. Die sichere Beschreibung des Verweilzeitverhaltens ist jedoch insbesondere für den Ablauf von Folgereaktionen entscheidend. Die Beschreibung der Temperaturverteilung ist dagegen sehr einfach, weil das Fließbett als weitgehend isotherm angesehen werden kann.

Für die Vorausberechnung der Leistung eines Wirbelschichtreaktors wurde ein zweiphasiges, eindimensionales Reaktormodell benutzt. Es berücksichtigt die Konvektion in der Blasen- und in der dispersen Phase, den Stoffübergang zwischen den Phasen und die Reaktion in der dispersen Phase. Dispersionseffekte werden vernachlässigt. Dieses Modell wurde von Werther /7.9/ /7.10/ beschrieben und mit den notwendigen Parameterwerten ausgestattet. Auf der Basis dieses Modells wurde das Rechenprogramm FLUBED /7.11/ erstellt, mit dem auch komplexe Reaktionen bei beliebigen kinetischen Ausdrücken bearbeitet werden können. Die Modellgleichungen werden durch simultane numerische Integration in axialer

Richtung gelöst. Wegen der wirkungsvollen Wärmeabfuhr können wesentlich höhere Konzentrationen zugeführt werden. Es werden Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Bereich von 0,3 - 10,0 Vol% berichtet /7.12/. Die Reaktordaten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Apparatehöhe	H	8,0	m
Betthöhe	L_t	3,84	m
Bettdurchmesser	d_t	7,2	m
Katalysatordurchmesser	d_p	0,0002	m
Katalysatordichte	ρ_p	1503	kg/m ³
Bettporosität	ϵ_{mf}	0,57	-
Wirbelgasgeschwindigkeit	u	0,61	m/s
Lockerungsgeschwindigkeit	u_{mf}	0,0051	m/s
Eingangsdruck	P_o	2,0	10 ⁵ N/m ²
Druckabfall	$\Delta P/\Delta L$	0,0616	10 ⁵ N/m ³

Die Ergebnisse der Rechnung sind in Form von Konzentrationsprofilen in Abb. 7-3 dargestellt. Wie an den Kurvenverläufen für die disperse Phase festzustellen ist, liegt der limitierende Schritt bei diesem Reaktortyp im Stoffübergang zwischen der Blasen- und der dispersen Phase. Die höchste MSA-Konzentration stellt sich in der dispersen Phase sofort nach dem Reaktoreintritt ein, während sie in der für die Ausbeute maßgebenden Blasenphase erst nach etwa 4 m erreicht wird. Durch die lange Verweilzeit in der dispersen Phase unterliegt das gebildete MSA in hohem Maße der Totaloxidation, so daß bei einem Umsatz von 75,46 % nur eine Ausbeute von 14,26 % und eine Selektivität von 18,89 % erreicht wird. Die Reaktionstemperatur lag hierbei nicht auf dem kinetisch günstigen hohen Niveau, sondern bei

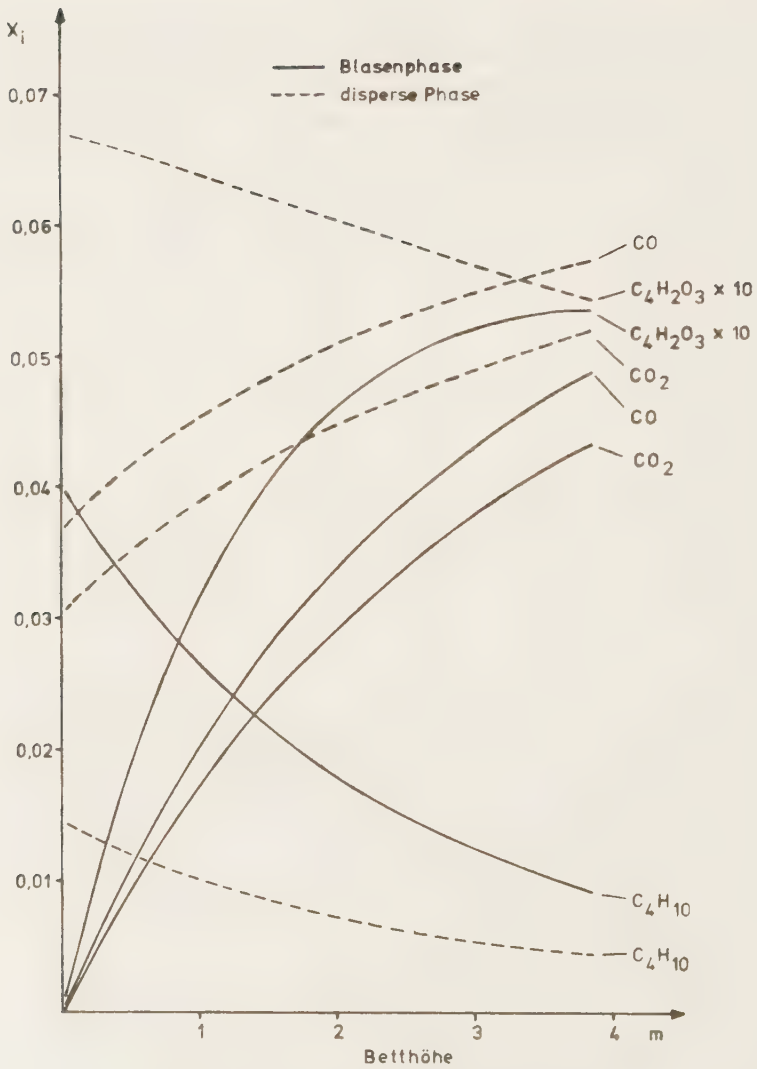


Abb. 7-3 Konzentrationsprofile im
Wirbelschichtreaktor

720 K, da bei einer allgemeinen Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeiten höhere MSA-Ausbeuten erzielt wurden.

Der Wirbelschichtreaktor scheint demnach für die Butanoxidation weniger geeignet zu sein. Ein großtechnischer Reaktor für die Oxidation von C_4 -Kohlenwasserstoffen (überwiegend Butene) wird seit 1970 von Mitsubishi Chemical mit Erfolg betrieben /7.12/. Der entscheidende Punkt für den Einsatz eines Wirbelschichtreaktors scheint hier darin zu liegen, daß das im Reaktionsgemisch enthaltene i-Buten total oxidiert wird, ohne daß der Reaktor durchgeht, was in einem Rohrbündelreaktor nicht möglich wäre /7.13/. Der Verbrauch an C_4 -Raffinat beträgt 2 t/t MSA /7.12/ gegenüber 1,6 t/t MSA eines ähnlichen Ausgangsstoffes im Rohrbündelreaktor. Weil ein sehr viel größerer Teil des Rohstoffs in Wärme umgesetzt wird, konnte sich dieses Verfahren jedoch nicht durchsetzen. Dennoch wurde von der Fa. Badger ein neuer MSA-Prozeß für Butan als Ausgangsstoff mit einem Wirbelschichtreaktor entwickelt /7.14/. In einer zur Zeit im Bau befindlichen Demonstrationsanlage soll gezeigt werden, daß dieser Prozeß technisch und ökonomisch erfolgreich betrieben werden kann.

Nach den obigen Berechnungen würde dies voraussetzen, daß ein Katalysator benutzt wird, der die Folgereaktionen bei der Reaktionstemperatur weitgehend unterdrückt. Zu diesen beiden Prozessen konnten von den Betreibern keine näheren Angaben erhalten werden.

Der limitierende Faktor für die Leistung des Wirbelschichtreaktors liegt im Stofftransport des gebildeten MSA aus der dispersen Phase in die Blasenphase, der erst durch eine Veränderung der Fluidodynamik, z.B. durch wesentlich größere Kornabmessungen zu verbessern wäre.

7.4 Vergleich der Wirtschaftlichkeit verschiedener Synthesewege für MSA

Ein neu zu entwickelndes Verfahren muß sich an bereits bestehenden Verfahren für das betreffende Produkt messen. Diese sind im Fall von MSA die Synthesen aus dem herkömmlichen Ausgangsstoff Benzol sowie das neuere Verfahren auf der Basis von C_4 -Raffinat, das überwiegend aus n-Butenen besteht. Das für alle Verfahren ähnliche Fließbild ist mit den wesentlichen Anlagekomponenten in Abb. 7-4 dargestellt.

Der ökonomische Vergleich behandelt eine Anlage mit einer üblichen Produktionshöhe von 20000 jato MSA. Bei der mit Benzol als Ausgangsstoff erreichbaren Ausbeute von 70 % /7.15/ errechnet sich die notwendige Rohrzahl eines Rohrbündelreaktors mit 1,0 Vol% Benzol im Eingang zu 22850. Der in /7.15/ genannte Bedarf von 21500 Rohren für eine Produktionshöhe von 21500 jato dürfte durch eine höhere Zulaufkonzentration über der Zündgrenze erreicht worden sein. Für geringere Ausbeuten mit anderen Ausgangsstoffen muß die Rohrzahl entsprechend erhöht werden. Bruchstückhafte Angaben für den Betriebsmittelverbrauch und sonstige Kosten finden sich in /7.15/ /7.16/ /7.17/ /7.18/ /7.19/ /7.20/. Die vergleichende Abschätzung der Produktionskosten in der folgenden Tabelle basiert auf der Kalkulation von Wurzbacher /7.21/. Sie wurde mit Hilfe von Kostenindizes auf die Preissituation von 1980 hochgerechnet. Die in dieser Tabelle genannten Zahlen wurden auf gleiche Weise wie in dem bereits durchgeführten Vergleich weiterer Synthesemöglichkeiten /7.13/ ermittelt, so daß die Zahlen mit den darin angegebenen Werten unmittelbar verglichen werden können.

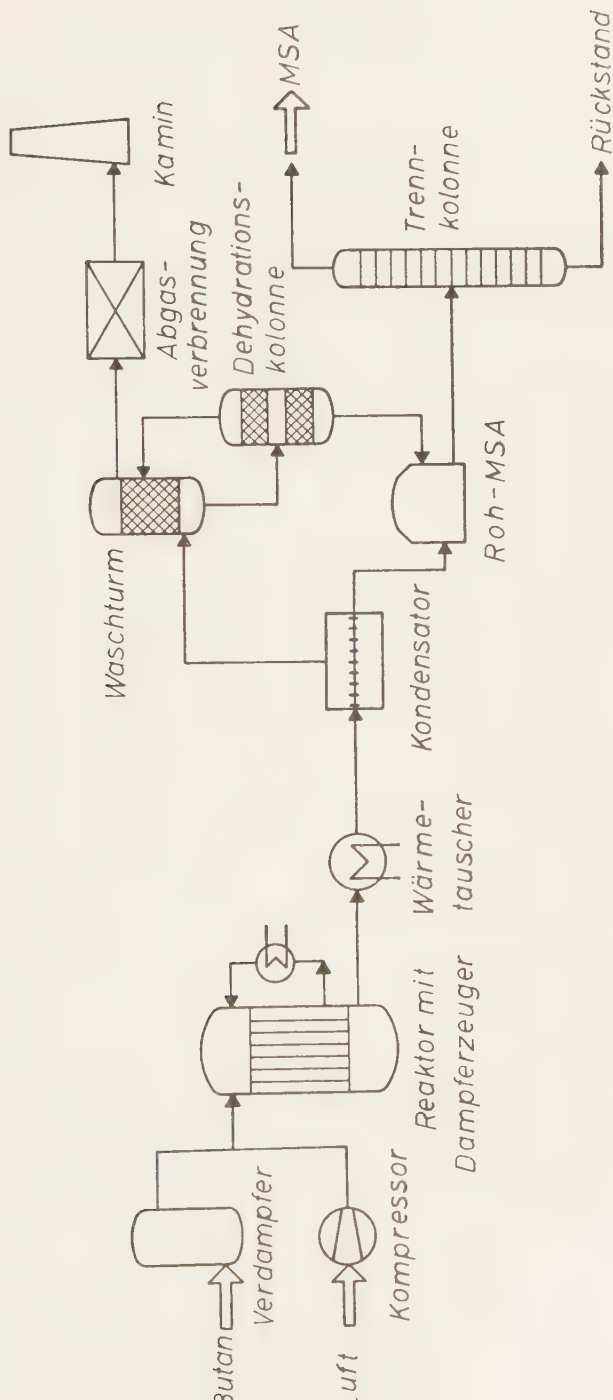


Abb. 7-4 Grundfließbild der Verfahren zur MSA-Synthese

Prozeß Reaktor molare Ausbeute	Benzol Festb. 70 %	C ₄ -Raff. Festb. 45 %	Butan Festb. 31 %	Butan Fließb. 14 %
1 Investitionskosten (Mio)	30,8	36,5	36,5	34,1
2 Arbeitskapital (Mio DM)	5,6	5,6	5,6	5,6
3 Rohstoffpreis (DM/t)	950	300	350	350
4 Rohstoffverbrauch (t/tMSA)	1,136	1,695	1,902	4,15
5 Rohstoffkosten (DM/tMSA)	1079	508	666	1453
6 Chemikalien (DM/t MSA)	30	43	43	43
7 Materialkosten 5 + 6	1109	551	709	1496
8 Stromverbrauch (kWh/tMSA)	1200	1900	1900	1900
9 Stromkosten (DM/t MSA)	84	133	133	133
10 Dampfproduktion (t/tMSA)	3,7	14,0	14,5	18,0
11 Dampfgutschrift (DM/tMSA)	-59,2	-224	-232	-288
12 Kühlwasser (m ² /t MSA)	200	350	350	400
13 Kühlw.Kosten (DM/t MSA)	16	28	28	32
14 Kesselspeisewasser (m ³ /t)	7,5	28,4	29,4	36,5
15 " Kosten (DM/t MSA)	12,5	47,3	49,0	60,8
16 Energiekosten 9+11+13+15	53,3	-15,7	-22,0	-62,2
17 Personalkosten (DM/tMSA)	28	28	28	28
18 Instandhaltung (DM/tMSA)	61,6	73,0	73,0	78,2
19 Gemeinkosten (DM/t MSA)	81	81	81	81
20 Abschreibg. Zinsen (")	231	274	274	256
21 Zinsen Arbeitskap. (")	28	28	28	28
22 Zwischens. 7, 16, 17-21	1592	1019	1171	1905
23 Zentralkosten (DM/t MSA)	318	204	234	381
24 Gestehungskosten 22 + 23	1910	1223	1405	2286

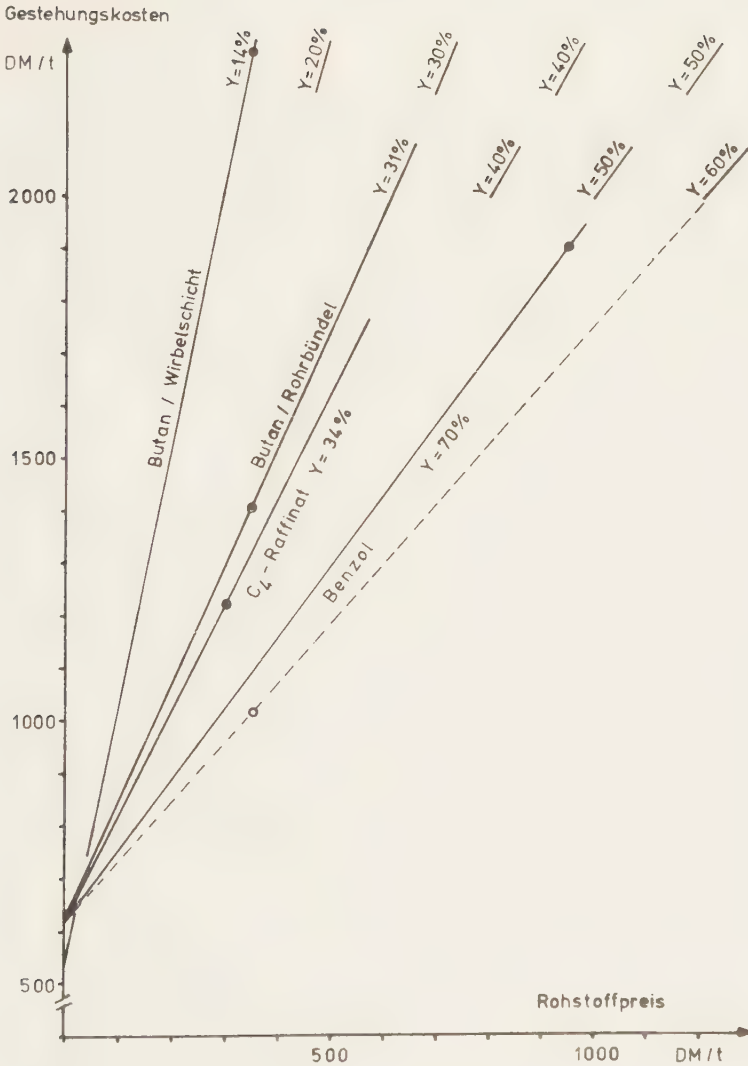


Abb. 7-5 Produktionskosten der verglichenen Verfahren

Wie die Ergebnisse für die Gesteungskosten zeigen, ist das neuere Verfahren mit der Rohstoffbasis C_4 -Raffinat (75 % n-Butene, effektive Selektivität 33,75 %) wirtschaftlicher als das herkömmliche Verfahren der Synthese aus Benzol, wofür der überdurchschnittlich stark gestiegene Benzolpreis verantwortlich ist. Die Oxidation von n-Butan im Rohrbündelreaktor kommt trotz der noch mangelhaften Selektivität des untersuchten Katalysators und des höheren Butanpreises in die Nähe der Synthese aus C_4 -Raffinat, während das Fließbett-Verfahren eine zu schlechte Selektivität erwarten läßt.

Da das Modell zur Kostenschätzung einen linearen Zusammenhang zwischen Rohstoffkosten und Produktionskosten enthält, können diese in Abhängigkeit von den Rohstoffpreisen in Abb. 7-5 in Form von Geraden dargestellt werden. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den Werten aus der Tabelle. Um auch die Produktionskosten für Katalysatoren mit höherer Selektivität ablesen zu können, ist für die auf Butan basierenden Verfahren außerdem noch die Lage der Geraden bei besseren Ausbeuten am Rand eingezeichnet. Vernachlässigt man die Verringerung der Dampfgutschrift bei höherer Selektivität, bleibt der Fußpunkt (Produktionskosten bei kostenlosem Rohstoff) an der eingezeichneten Stelle, ansonsten wird er geringfügig nach oben verschoben.

Mit neueren Katalysatoren wird z.B. in einem Rohrreaktor bei n-Butan eine maximale Ausbeute von 60,96 % und bei n-Buten eine maximale Ausbeute von 60,0 % erreicht /7.6/, wodurch die Wirtschaftlichkeit der Verfahren mit C_4 -Kohlenwasserstoffen nochmals erheblich gesteigert wird (eingezeichneter Kreis). In der neuesten Kostenschätzung /7.22/ für die Verhältnisse in den USA werden Produktionskosten von 547 \$/t für die Synthese aus Butan und 745 \$/t für die Synthese aus Benzol angegeben.

Ähnliche Verbesserungen in der Selektivität der Katalysatoren wie bei den C_4 -Kohlenwasserstoffen werden für Benzol als Ausgangsstoff nicht mehr erwartet. Hier scheint die Katalysatorentwicklung an einem Endpunkt angekommen zu sein. Sherwin /7.23/ schätzt die Entwicklung der Selektivität der Katalysatoren folgendermaßen ein:

Ausgangsstoff	Gegenwärtiger Verbrauch t / t MSA	Vorausgesagter Verbrauch t / t MSA
Benzol	1,15 - 1,25	1,15
n-Butan	1,20 - 1,25	1,0
C_4 -Raffinat (80 % n-Butene)	1,5 - 1,6	1,0

Die zukünftige Entwicklung könnte demnach eine um ca. 20 % höhere massenbezogene Ausbeute für C_4 -Kohlenwasserstoffe gegenüber Benzol herbeiführen. Bei der expandierenden Produktion des Antiklopfmittels Methyl-tert.-butylether (MTBE) fallen zudem in verstärktem Maße C_4 -Kohlenwasserstoffgemische mit sehr hohem n-Buten - Gehalt an, die für die Synthese von MSA noch besser geeignet sind als das gegenwärtige Raffinat. Auf Grund dieser Entwicklung wird der Einsatz von Benzol weiter abnehmen und als Rohstoff für neu zu erstellende Anlagen nicht mehr in Frage kommen /7.23/.

Bei den zukünftigen nahezu gleich hohen Ausbeuten für n-Butan und n-Buten als Ausgangsstoff hängt die Entscheidung zwischen den beiden Rohstoffen von der lokalen Rohstoffsituation ab. Während in Europa und Japan durch die zahlreichen Anlagen zur Naphtha-Crackung das Angebot an C_4 -Olefinen größer ist und dadurch die n-Buten-Preise unter denen von n-Butan liegen, verfügen die USA über Quellen mit nassem Erdgas, wo n-Butan kostengünstiger anfällt. In Europa wird daher Benzol eher durch n-Buten abgelöst werden, während sich in den USA die Umstellung mehr zu n-Butan bewegt /7.16/.

8. Zusammenfassung

- Da Benzol als Rohstoff für die MSA-Synthese ersetzt werden soll, wurde die Kinetik der Oxidation von n-Butan untersucht, um einen Beitrag zu den Auslegungsdaten für dieses alternative Verfahren zu leisten.
- Die verwendete Versuchsanordnung eines Kreislaufreaktors mit Kondensationsmöglichkeit erwies sich als gut geeignet, um die Form der Geschwindigkeitsgleichungen zu ermitteln und die Parameter bei mäßigen Umsätzen zu bestimmen. Um die Parameter der Folgereaktionen mit größerer Sicherheit bestimmen zu können, wäre die Dosierung von MSA oder eine Untersuchung im Rohrreaktor notwendig.
- Die Meßwerte wurden mit statistischen Methoden bearbeitet und überprüft, ob sie die Massenbilanz erfüllen. Mit dem einfachen Modell des Differential-Kreislaufreaktors wurden die Stoffänderungsgeschwindigkeiten berechnet.
- Die kinetische Analyse des redundanten Reaktionsschemas ist ohne spezielle Techniken wie z.B. mit radioaktiven Tracern nur induktiv, d.h. durch Anpassung an vorgegebene Modelle, und nicht deduktiv wie bei einfachen, nicht redundanten Reaktionsschemata durchführbar.
- Mit graphischen Methoden wurde die Form der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen bestimmt. Obwohl die Langmuir-Adsorptionsisotherme die meisten Idealisierungen enthält, läßt sich damit die Konzentrationsabhängigkeit wie in den meisten Fällen auch hier für Butan zufriedenstellend beschreiben. Die vom Mechanismus her komplexe Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration kann durch ein einfaches Potenzgesetz mit gebrochener Ordnung beschrieben werden.

- Mit einer statistisch begründeten Anpassungsvorschrift wurde das folgende kinetische Modell ermittelt und dessen Genauigkeit beurteilt:

Reaktion Spezies	Stöchiometrische Matrix v_{ij}				
	1	2	3	4	5
N_2	1	0	0	0	0
O_2	2	-3.5	-4.5	-6.5	-3.0
H_2O	3	4.0	5.0	5.0	1.0
CO_2	4	0	0	4.0	4.0
CO	5	0	4.0	0	4.0
$C_4H_2O_3$	6	1.0	0	0	-1.0
C_4H_{10}	7	-1.0	-1.0	-1.0	0
$-\Delta H_R$	1260600	1526200	2658600	265600	1398000 kJ/kmol
$\ln k_o$	2.901	-3.443	-3.938	2.265	3.284
E / R	10672	7012	7012	7012	7012 K

$$r_1 = k_1 c_2^n b_1 c_7 / (1 + b_1 c_7) \quad \text{kmol/ s kg Kat.}$$

$$r_2 = k_2 c_2^n b_2 c_7 / (1 + b_2 c_7) \quad "$$

$$r_3 = k_3 c_2^n b_2 c_7 / (1 + b_2 c_7) \quad "$$

$$r_4 = k_4 c_2^n c_6 / (1 + b_1 c_7) \quad "$$

$$r_5 = k_5 c_2^n c_6 / (1 + b_1 c_7) \quad "$$

$$k_j = \exp(\ln k_{oj} - E_j/RT) \quad (\text{kmol/m}^3)^{-n}/s$$

$$b_1 = 429 \text{ m}^3/\text{kmol} \quad b_2 = 2024 \text{ m}^3/\text{kmol} \quad n = 0.282$$

$$c_2: 0.58 \dots 3.83 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3 \quad c_6: 0.1 \dots 1.34 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$$

$$c_7: 0.13 \dots 2.42 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3 \quad T: 719 \dots 777 \quad K$$

- Für die Auslegung von Katalysatorkörnern wurde ein Rechenprogramm entwickelt, das komplexe Reaktionen mit beliebigen Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen bearbeitet. Die Beschreibung der Mehrkomponenten-Diffusion in Katalysatorkörnern wurde auf komplexe Reaktionen erweitert. Im Laborkatalysator waren die Transporteffekte vernachlässigbar, bei industriellen Abmessungen sinkt der Wirkungsgrad erheblich, hat jedoch kaum Einfluß auf die Selektivität. Die Möglichkeiten zur Optimierung der physikalischen Katalysatorparameter wurden abgeschätzt.
- Die Auslegung großtechnischer Reaktoren ergab Resultate, die inzwischen von neueren Katalysatoren übertroffen werden. Gerade diejenigen Parameter in den Modellen, über die noch die meiste Unsicherheit besteht, haben den größten Einfluß auf die Reaktorleistung und limitieren diese: Der radiale Wärmetransport im Festbett und der Stofftransport zwischen den Phasen im Fließbett. Die geringsten Produktionskosten werden bei der Oxidation von n-Butenen wie von n-Butan in einem Festbettreaktor erwartet.

9. Stoffdaten

Eigenschaften und Stoffdaten speziell von MSA werden in /9.1/ aufgeführt. Die Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit den unten stehenden Stoffdaten durchgeführt. Sofern diese nicht den bekannten Tabellenwerken entnommen werden konnten, wurden sie nach bewährten Korrelationen /9.2/ abgeschätzt⁺).

Spezies	M_i (kg/kmol)	ΔH_{fi}^{298} ideales Gas (kJ/kmol)	D_{im} in Luft 0°C (m ² /s)	Diffusions- volumina
N ₂	28,013	0	0,1706 10 ⁻⁴ +)	17,9
O ₂	32,000	0	0,178 10 ⁻⁴	16,6
H ₂ O	18,015	-0,2420 10 ⁶	0,239 10 ⁻⁴	12,7
CO ₂	44,010	-0,3937 10 ⁶	0,139 10 ⁻⁴	26,9
CO	28,010	-0,1106 10 ⁶	0,1679 10 ⁻⁴	18,9
C ₄ H ₂ O ₃	98,058	-0,4188 10 ⁶ +)	0,0893 10 ⁻⁴ +)	58,24 +)
C ₄ H ₁₀	58,124	-0,1262 10 ⁶	0,0821 10 ⁻⁴ +)	85,8 +)

10. Symbolverzeichnis

Die verwendeten Symbole richten sich soweit wie möglich nach den Empfehlungen der "Working Party Chemical Reaction Engineering" der E. F. Ch. E. vom Juni 1977 /10.1/, sowie nach Lehrbüchern mit besonders durchdachter Symbolik, z.B. /10.2/. Symbole aus dem Bereich der Statistik richten sich nach dem Dechema-Handbuch /10.3/. Es werden ausschließlich SI-Einheiten verwendet.

10.1 Lateinische Buchstaben

A_i	Stoff i
A	Präzisionsmatrix
A	Kollokationsmatrix
a	Spezifische Austauschfläche (m^2/m^3)
a	Aktivität
B	Kollokationsmatrix
b_i	Adsorptionskonstante ($m^3/kmol$)
b_k	Schätzwert für Parameter
C	Dispersionsmatrix
c_i	Konzentration ($kmol/m^3$)
c_p	Wärmekapazität ($kJ/kg\ K$)
D_i^g	Molekularer Diffusionskoeffizient (m^2/s)
D_i^K	Knudsen-Diffusionskoeffizient (m^2/s)
d_p	Partikeldurchmesser (m)

d_t	Rohrdurchmesser (m)
E/R	Modifizierte Aktivierungsenergie (K)
F	Feedstrom (kmol/s)
F_y	Tabellenwert F-Verteilung
G	Querschnittsbelastung ($\text{kg/m}^2 \text{ s}$)
ΔH_R	Reaktionsenthalpie (kJ/kmol)
ΔH_{fi}	Bildungsenthalpie (kJ/kmol)
h	Wärmeübergangskoeffizient ($\text{kJ/m}^2 \text{ s K}$)
J	Jacobi-Matrix
J_H	Wärmestrom ($\text{kJ/m}^2 \text{ s}$)
k^j	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($(\text{kmol/m}^3)^{1-n}/\text{s}$)
k_i	Stoffübergangskoeffizient (m/s)
L	Reaktorlänge (m)
l	Längenkoordinate (m)
l_i	Versuche am i-ten Versuchspunkt
M_i	Molekulargewicht (kg/kmol)
N_i	Stoffstrom ($\text{kmol/m}^2 \text{ s}$)
n_i	Molzahl (kmol)
n	Reaktionsordnung
P	Gesamtdruck (N/m^2)
p_i	Partialdruck (N/m^2)

R	Parameterkorrelationsmatrix
R_α	Rang der Matrix α
r_i	Stoffänderungsgeschwindigkeit ($\text{kmol}/\text{m}^3 \text{ s}$)
r^j	Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{kmol}/\text{m}^3 \text{ s}$)
r_p	Porenradius (m)
S	Selektivität (kmol/kmol)
S_g	Spezifische innere Oberfläche (m^2/kg)
s	Standardabweichung
T	Temperatur (K)
t	Zeit (s)
t_γ	Tabellenwert t-Verteilung
W	Katalysatormasse (kg)
X^j	Intensive Reaktionslaufzahl
x_i	Molenbruch
Y	Ausbeute (kmol/kmol)
y_i	Pseudomolenbruch

10.2 Griechische Buchstaben

α_n	Alterungskoeffizient ($1/h$)
β_{hi}	Element-Spezies-Matrix
β	Parameter allgemein
γ	Konfidenzzahl

δ	Relative Molzahländerung
ϵ	Leerraumanteil
$\bar{\epsilon}$	Emissionsverhältnis
η	Versuchsantwort
η_i	Katalysatorwirkungsgrad, komponentenbezogen
θ	Belegungsgrad
λ	Wärmeleitfähigkeit (kJ/m s K)
μ	Dynamische Zähigkeit (kg/m s)
v_{ij}	Stöchiometrische Matrix
ξ^j	Extensive Reaktionslaufzahl (kmol)
ϱ	Dichte (kg/m^3)
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante ($\text{kJ/m}^2 \text{ s K}^4$)
τ	Tortuositätsfaktor
ϕ	Rate-Faktor
φ	Kreislaufverhältnis
ψ	Maximum-Likelihood-Funktion

10.3 Dimensionslose Kennzahlen

$DaI = W r_o / g_b F_o$	1. Damköhler'sche Kennzahl
$j_D = Sh/Re Sc^{0,33}$	Colburn'scher j_D -Faktor
$j_H = Nu/Re Pr^{0,33}$	Colburn'scher j_H -Faktor
$Nu = h d_p / \lambda$	Nusselt-Zahl
$Pr = c_p \mu / \lambda$	Prandtl-Zahl
$Re = G d_p / \mu$	Reynolds-Zahl
$Sc = \mu / g D$	Schmidt-Zahl
$Sh = k d_p / D$	Sherwood-Zahl

10.4 Indices

$i = 1 \dots S$	Spezies
$j = 1 \dots R$	Reaktion
$h = 1 \dots E$	Element
o	Eintrittsbedingung
b	bulk bzw. bed
e	effektiv
g	gasförmig
m	Mischung
s	Oberfläche
$i = 1 \dots n$	Versuchspunkt
$j = 1 \dots m$	Variable
$u = 1 \dots r$	Versuchsantwort
$k = 1 \dots p$	Parameter

10.5 Sonderzeichen

$\wedge$	berechnet
∇	Nabla-Operator
$-$	Mittelwert

11. Literaturverzeichnis

Literatur zum 1. Abschnitt

- /1.1/ ERSKINE, M.G.: in "Chemical Economics Handbook", Stanford Research Institute, Menlo Park, Ca. 1976
- /1.2/ Firmenschrift der Esso Chemie GmbH "Ölchemie 78", Köln, Sept. 1979
- /1.3/ HABERSTROH, W.H.; COLLIN, D.E.: in "Riegel's Handbook of Industrial Chemistry", Van Nostrand Reinhold, New York 1974
- /1.4/ GRIESBAUM, K.: in "Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1977
- /1.5/ AUSTIN, G.T.: Chem. Engng. 81 Aug 5 (1974) 96
- /1.6/ LOHBECK, K.; HAFERKORN, H.: in "Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1979
- /1.7/ SEEBOTH, H.; LÜCKE, B.; FREIBERG, J.: Chem. Techn. 30 (1978) 575
- /1.8/ AUSTIN, G.T.: Chem. Engng. 81 Jun 24 (1974) 149
- /1.9/ HAASE, H.: Chem. Ing. Techn. 44 (1972) 80
- /1.10/ SITTIG, M.: "Handbook of Catalyst Manufacture", Noyes Data Corporation, Park Ridge N. J. 1978
- /1.11/ VARMA, R.L.; SARAF, D.N.: Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Dev. 18 (1979) 7
- /1.12/ WEISSERMEL, K.; ARPE, H.J.: "Industrielle Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1978
- /1.13/ SEEBOTH, H.; LÜCKE, B.; FREIBERG, J.: Chem. Techn. 30 (1978) 465
- /1.14/ WOHLFAHRT, K.; EMIG, G.: Hydrocarbon Proc. 60 (1980) Jun, 83
- /1.15/ ESCARDINO, A.; SOLA, C.; RUIZ, F.: An. Quim. 69 (1973), 385, 1157

- /1.16/ FONTANA, P.: *Chimia* 31 (1977) 274
- /1.17/ HOFFMANN, U.: *Fortschr.-Ber. VDI-Z. Reihe 3 Nr. 49* (1978)
- /1.18/ WOHLFAHRT, K.; HOFFMANN, U.: *Chem. Engng. Sci.* 34 (1979) 493
- /1.19/ FRIEDRICHSEN, W.: *Chem. Ing. Techn.* 41 (1969) 967

Literatur zum 2. Abschnitt

- /2.1/ JANKOWSKI, H. et al.: *Chem. Techn.* 30 (1978) 441, 30 (1978) 555, 31 (1979) 15, 32 (1980) 116
- /2.2/ CARBERRY, J.J.: "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, New York 1976
- /2.3/ RASE, H.F.: "Chemical Reactor Design for Process Plants", Vol. I, J. Wiley & Sons, New York 1977
- /2.4/ DAVID, R.; HOUZELOT, J.L.; VILLERMAUX, J.: *Chem. Engng. Sci.* 34 (1979) 867
- /2.5/ SITTING, M.: "Handbook of Catalyst Manufacture", Noyes Data Corporation, Park Ridge N. J. 1978
- /2.6/ HUCKNALL, D.J.: "Selective Oxidation of Hydrocarbons", Academic Press, London 1974
- /2.7/ VARMA, R.L.; SARAF, D.N.: *Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Dev.* 18 (1979) 7
- /2.8/ TRIFIRO, F.; EMIG, G.; HOFMANN, H.: *Chemiker-Ztg.* 104 (1980) 165
- /2.9/ MOUNT, R.A.; RAFFELSON, H.: *US Publ. Pat. Appl.* B 330,354 to Monsanto Co., 28. Jan. 1975
- /2.10/ KERR, R.O.: *Patentschrift* 1468814 to Denka Chemical Co., 6. Sept. 1969
- /2.11/ LAGUERIE, C.; AUBRY, M.: *J. Chromatography* 101 (1974) 365
- /2.12/ HOUBEN-WEYL : "Methoden der organischen Chemie", Band II Analytische Methoden, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1953, S. 286

Literatur zum 3. Abschnitt

- /3.1/ SCHUBERT, E.; HOFMANN, H.: Chem. Ing. Techn. 47 (1975) 191
- /3.2/ PETERSEN, E.E.: "Chemical Reaction Analysis", Prentice Hall, Englewood Cliffs 1965
- /3.3/ RASE, H.F.: "Chemical Reactor Design for Process Plants", J. Wiley & Sons, New York 1977
- /3.4/ EGERER, B.; HOFFMANN, U.: Verfahrenstechnik 11 (1977) 150
- /3.5/ EMIG, G.; HOFMANN, H.: Chem. Ing. Techn. 47 (1975) 1012
- /3.6/ MEARS, D.E.: Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev. 10 (1971) 541
- /3.7/ SATTERFIELD, C.N.: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", MIT Press, Cambridge Mass. 1970
- /3.8/ PERRY, J.H.; CHILTON, C.D.: "Chemical Engineers' Handbook", 5th ed. McGraw-Hill, New York 1973
- /3.9/ WEISZ, P.B.: Z. Physik. Chem. N.F. 11 (1957) 1
- /3.10/ MEARS, D.E.: J. Catal. 20 (1971) 127
- /3.11/ ANDERSEN, J.B.: Chem. Engng. Sci. 18 (1963) 147

Literatur zum 4. Abschnitt

- /4.1/ VOGEL, H.H.; ADAMS, C.R.: "Catalytic Oxidation of Olefins" in Adv. in Catalysis Vol. 17 (1967) 151 Academic Press, London
- /4.2/ LYUBARSKII, A.G.; GORELIK, A.G.; PETOYAN, V.P.; LYAPIN, E.V.; BESKOV, V.S.: Kinetika i Kataliz 14 (1973) 410, 14 (1973) 956
- /4.3/ RAY, S.K.; CHANDA, M.: Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev. 15 (1976) 234
- /4.4/ ADAMS, C.R. et al.: J. Catal. 3 (1964) 379
- /4.5/ WEI, J.; PRATER, C.D.: "The Structure and Analysis of Complex Reaction Systems" in Adv. Catalysis Vol. 13 (1962) 204, Academic Press, London

- /4.6/ HINSHELWOOD, C.N.: "Kinetics of Chemical Change", Oxford University Press, London 1940
- /4.7/ RIDEAL, E.K.: Chemistry & Industry 62 (1943) 355
- /4.8/ HOUGEN, O.A.; WATSON, K.M.: "Chemical Process Principles, Part III: Kinetics and Catalysis", J. Wiley & Sons, New York 1947
- /4.9/ PERRY, R.H.; CHILTON, C.H.: "Chemical Engineers' Handbook", 5th ed. McGraw-Hill, New York 1973
- /4.10/ CORRIGAN, T.E.: CE Refresher Series, Chem. Engng. Nov. 1954 - Jul. 1955
- /4.11/ MARS, P.; van KREVELEN, D.W.: Chem. Engng. Sci. 3 spec. suppl. (1954) 41
- /4.12/ HUGHES, M.F.; ADAMS, R.T.: J. Phys. Chem. 64 (1960) 781
- /4.13/ SHELSTAD, K.A.; DOWNIE, J.; GRAYDON, W.F.: Can. J. Chem. Engng. 38 (1960) 102
- /4.14/ PALMER, D.A.: Can. J. Chem. Engng. 55 (1977) 626
- /4.15/ MARS, P.; MAESSEN, J.G.H.: Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis, Amsterdam (1964) Vol I, 266
- /4.16/ GERMAIN, J.E.: "Catalytic Conversion of Hydrocarbons", Academic Press, London 1969
- /4.17/ SKARCHENKO, V.K.: Int. Chem. Engng. 9 (1969) 1
- /4.18/ AGASIEV, R.A. et al.: Azerb. Khim. Zh. 3 (1969) 25, 4 (1969) 60, 5 (1969) 128, 6 (1969) 14
- /4.19/ BOUTRY, P. et al.: Bull. Soc. Chim. France 10 (1968) 4050
- /4.20/ HUCKNALL, D.J.: "Selective Oxidation of Hydrocarbons", Academic Press, London 1974
- /4.21/ CULLIS, C.F.: Ind. Engng. Chem. 59 (1967) 18
- /4.22/ GERMAIN, J.E.: Intra-Science Chem. Rept. 6 No. 3 (1972) 101
- /4.23/ ADAMS, C.R.; JENNINGS, T.: J. Catal. 3 (1964) 549

- /4.24/ SACHTLER, W.M.; De BOER, N.H.: Proc. 3rd Int. Congr. Catalysis, Amsterdam (1964) Vol I, 252
- /4.25/ BATIST, P.; LIPPENS, B.; SCHUIT, G.: J. Catal. 5 (1966) 55
- /4.26/ DOWDEN, D.A.: Chem. Engng. Proc. Symp. Series No. 73 63 (1967) 90
- /4.27/ OSTROUSHKO, V.J. et al.: Neftekhimii 9 (1969) 886
- /4.28/ BLANCHARD, M.: C. R. hebdom. Séances Acad. Sc. Paris Ser. C 269 (1969) 1016
- /4.29/ DELGRANGE, J.C.; BLANCHARD, M.: Bull. Soc. Chim. France (1971) 1093
- /4.30/ MATSUURA, J.; SCHUIT, G.C.: J. Catal. 20 (1971) 19
- /4.31/ SCHUIT, G.C.: Mem. Soc. Roy. Sci. Liege 6^e series, tome I, Fasc. 4, 227
- /4.32/ TRIFIRO, F.: La Chimia e l'industria 56 (1974) 835
- /4.33/ ADAMS, C.; VOGEL, H.; MORGAN, C.: J. Catal. 3 (1966) 55
- /4.34/ MASTERTON, B.; LANGDON, J.: U.S. Patent 3,050,572 (1962)
- /4.35/ BISSOT, T.C.; BENSON, K.A.: Ind. Engng. Chem. Prod. Des. Dev. 2 (1963) 57
- /4.36/ MOLDAVSKII, B.L.; KERNOS, Yu.D.: Kinetika i Kataliz 1 (1960) 267
- /4.37/ TRIFIRO, F. et al.: J. Catal. 30 (1973) 393
- /4.38/ AI, M. et al.: Bull. Soc. Chim. France 8-9 (1970) 2775
- /4.39/ KERNOS, Yu.D.; MOLDAVSKII, B.L.: Neftekhimii 2 (1962) 519
- /4.40/ DELGRANGE, J.C.; BLANCHARD, M.: Bull. Soc. Chim. France 4 (1969) 1328
- /4.41/ AI, M. et al.: Bull. Soc. Chim. France 8-9 (1970) 2738, Bull. Chem. Soc. Japan 43 (1970) 3490, 44 (1971) 761
- /4.42/ DENTE, M. et al.: La Chimia e l'industria 55 (1973) 563

- /4.43/ SAMPSON, R.J.; SHOOTER, D.: in "Oxidation and Combustion Reviews" Vol 1 (1965) 223
- /4.44/ SUNDERLAND, P.: Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Dev. 15 (1976) 90
- /4.45/ VARMA, R.L.; SARAF, D.N.: J. Catal. 55 (1978) 361
- /4.46/ AKIMOTO, M.; ECHIGOYA, E.: Bull. Jap. Petrol. Inst. 16 (1974) 8
- /4.47/ AI, M.; SUZUKI, S.: Bull. Chem. Soc. Japan 47 (1974) 3074
- /4.48/ TRIFIRO, F. et al.: C. A. C. E. '73 24-28 Apr. Paris 1973
- /4.49/ AMMOSEV, A.D.; SAZANOV, L.A.: Kinetika i Kataliz 16 (1975) 1241
- /4.50/ CHURCH, I.M.; BITHA, B.: Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Dev. 2 (1963) 161
- /4.51/ BHATTACHARYA, S.K.; KAR, A.K.: J. Catal. 1 (1962) 293
- /4.52/ AI, M. et al.: Kogyo Kagaku Zasshi 73 (1970) 165, 524, 950
- /4.53/ HABER, J.: Z. Chem. 13 (1973) 241
- /4.54/ WELLER, S.: A.I.Ch.E.J. 2 (1956) 59
- /4.55/ BRUMAUER, S.; LOVE, K.S.; KEENAN, J.: Am. Chem. Soc. 64 (1942) 751
- /4.56/ CARBERRY, J.J.: "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, New York 1976
- /4.57/ HÄUSSER, F.; LUFT, G.: Chem. Ing. Techn. 52 (1980) 155
- /4.58/ VILLOUTA, H.; CORTES, J.; DROGUETT, S.: An. Quim. 67 (1971) 1111
- /4.59/ ESCARDINO, A.; SOLA, C.; RUIZ, F.: An. Quim. 69 (1973) 385, 1157
- /4.60/ SZEPE, S.; LEVENSPIEL, O.: "Catalyst Deactivation" 4th European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Bruxelles 1968, Pergamon Press London 1971

- /4.61/ AI, M.: Bull. Chem. Soc. Japan 43 (1970) 3490
- /4.62/ KERR, R.O.: US Patent No 1468814 to Denka Chem. Corp. 1969
- /4.63/ GERORY, C.D.; YOUNG, F.G.: Chem. Engng. Prog. 75 No 5 (1979) 44
- /4.64/ BORESKOV, G.V.: Zhur. Fiz. Khim. 32 (1958) 2739
- /4.65/ Chemische Werke Huls AG, Privatmitteilung
- /4.66/ TRIFIRO, F., Privatmitteilung

Literatur zum 5. Abschnitt

- /5.1/ EMIG, G.; HOFFMANN, U.; HOFMANN, H.: Handbuch zum Dechema-Kursus "Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle", Institut für Technische Chemie I, Erlangen 1975
- /5.2/ FROMENT, G.F.; BISCHOFF, K.B.: "Chemical Reactor Analysis and Design", J. Wiley & Sons, New York 1979
- /5.3/ BOAG, I.F.; BACON, D.N.; DOWNIE, J.: Can. J. Chem. Engng. 56 (1978) 389
- /5.4/ LEVENSPIEL, O.: "Chemical Reaction Engineering", J. Wiley & Sons, New York 1972
- /5.5/ HIMMELBLAU, D.M.: "Process Analysis by Statistical Methods", J. Wiley & Sons, New York 1970
- /5.6/ CORRIGAN, T.E.: Chem. Engng. 62 (1955), May, 203
- /5.7/ ORDEN, A.: In "Mathematical Methods for Digital Computers", ed. RALSTON, A.; WILF, H.S., J. Wiley & Sons, New York 1965
- /5.8/ HOFFMANN, U.; RICHTER, R.: ZDO-Programmbeschreibung "Simplex-Verfahren nach Nelder - Mead", Institut für Technische Chemie I, Erlangen
- /5.9/ SCHWARZ, H.R.; RUTISHAUSER, H.; STIEFEL, E.: "Numerik Symmetrischer Matrizen", Teubner, Stuttgart 1968

- /5.10/ ESCARDINO, A.; SOLA, C.; RUIZ, F.: An. Quim. 69
(1973) 385, 1157
- /5.11/ SUNDERLAND, P.: Ind. Engng. Chem. Prod. Res.
Dev. 15 (1976) 90
- /5.12/ VARMA, R.L.; SARAF, D.N.: J. Catal. 55 (1978) 361
- /5.13/ DENTE, M. et al.: La Chimia e l'industria 55
(1973) 563
- /5.14/ TRIFIRO, F. et al.: C. A. C. E. '73 24-28 Apr.
Paris 1973
- /5.15/ RAMIREZ, J.F.; CALDERBANK, P.H.: Chem. Engng. J.
14 (1977) 49
- /5.16/ KONDO, K.; NAKASHIO, F.: Internat. Chem. Engng.
18 (1978) 647
- /5.17/ PHUNG QUACH, T.Q.; ROULEAU, D.; CHAVARIE, C.;
LAGUERIE C.: Can. J. Chem. Engng. 56 (1978) 72
- /5.18/ HÄUSSER, F.; LUFT, G.: Chem. Ing. Techn. 52
(1980) 155
- /5.19/ DMUCHOVSKY, B. et al.: J. Catal. 4 (1965) 291
- /5.20/ WOHLFAHRT, K.; EMIG, G.: Hydrocarbon Proc.
60 (1980) Jun, 83

Literatur zum 6. Abschnitt

- /6.1/ ARIS, R.: "The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Porous Catalysts", Vol I, Clarendon Press, Oxford 1975
- /6.2/ VILLADSEN, J.; MICHELSEN, M.L.: "Solution of Differential Equations by Polynomial Approximation" Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1978
- /6.3/ SCHLOSSER, E.G.: Chem. Ing. Techn. 46 (1974) 1011
- /6.4/ FENG, C.; STEWART, W.E.: Ind. Engng. Chem. Fundam. 12 (1973) 143
- /6.5/ BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.M.: "Transport Phenomena", J. Wiley & Sons, New York 1960
- /6.6/ SATTERFIELD, C.N.: "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M.I.T. Press, Cambridge Mass. 1970
- /6.7/ OBERMEIER, E.; SCHABER, A.: Int. J. Heat Mass Transfer 20 (1977) 1301
- /6.8/ MIRSCHFELDER, J.O.; CURTISS, C.F.; BIRD, R.B.: "Molecular Theory of Gases and Liquids", J. Wiley & Sons, New York 1964
- /6.9/ FRANK-KAMENETSKII, D.A.: "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics", Plenum Press New York 1969
- /6.10/ JACKSON, R.: "Transport in Porous Catalysts" Elsevier, Amsterdam 1977
- /6.11/ HESSE, D.: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 81 (1977) 514
- /6.12/ REINHARDT, D.: "Ternäre Gasdiffusion bei der heterogenen Katalyse", Dissertation München 1977
- /6.13/ WHEELER, A.: im "Catalysis" Vol 2 (ed. EMMETT, P.H.) Reinhold, New York 1955
- /6.14/ SMITH, J.M.: "Chemical Engineering Kinetics", McGraw-Hill, New York 1970
- /6.15/ PROBST, K.; WOHLFAHRT, K.: Chem. Ing. Techn. 51 (1979) 737

- /6.16/ BLASINSKI, H.; AMANOWICZ, M.: Int. Chem. Engng. 19 (1979) 236
- /6.17/ SOOMRO, M.; HUGHES, R.: Can. J. Chem. Engng. 57 (1979) 24
- /6.18/ KARABELAS, A.J.; WEGNER, T.H.; HANRATTY, T.J.: Chem. Engng. Sci. 26 (1971) 1581
- /6.19/ WAKAO, N.; FUNAZKRI, T.: Chem. Engng. Sci. 33 (1978) 1375
- /6.20/ COLQUHOUN, I.; STEPANEK, J.: Chem. Engr. No 282 (1974) CE 108
- /6.21/ DWIVEDI, P.U.; UPADHYAY, S.N.: Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev. 16 (1977) 157
- /6.22/ BALAKRISHNAN, A.R.; PEI, D.C.T.: Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Dev. 13 (1974) 441
- /6.23/ CHANDRASEKHARA, B.C.; VORTMEYER, D.: Wärme- und Stoffübergang 12 (1979) 105
- /6.24/ HOFFMANN, U.: "Auslegung und Analyse stationär betriebener Schüttschichtreaktoren für heterogen-katalytische Gas-Feststoffreaktionen mit Hilfe eines Standardrechenprogramms" Fortschr.-Ber. VDI-Z. Reihe 3 No 49, VDI-Verlag Düsseldorf 1978
- /6.25/ SEN GUPTA, A.; THODOS, G.: A.I.Ch.E.J. 9 (1963) 751
- /6.26/ ARGO, W.B.; SMITH, J.M.: Chem. Engng. Progr. 49 (1953) 443
- /6.27/ WOHLFAHRT, K.; HOFFMANN, U.: Chem. Engng. Sci. 34 (1979) 493
- /6.28/ HAYNES, H.W.: Can. J. Chem. Engng. 56 (1978) 582
- /6.29/ EVENCHIK, N.S.; SOKOLINSKII, Yu.A.: Kinetika i Kataliz 19 (1978) 1313
- /6.30/ HOFFMANN, U.; PANTHEL, G.; EMIG, G.: Manual zu dem Programmsystem FIBSAS, Institut f. Technische Chemie I, Erlangen 1977
- /6.31/ WOHLFAHRT, K.: Diplomarbeit am Institut f. Technische Chemie I, Erlangen 1976

- /6.32/ HOFFMANN, U.; RICHTER, R.: ZDO-Programmbeschreibung "Simplex-Verfahren nach Nelder - Mead", Institut für Technische Chemie I, Erlangen
- /6.33/ FROMENT, G.F.; BISCHOFF, K.B.: "Chemical Reactor Analysis and Design", J. Wiley & Sons, New York 1979
- /6.34/ CARBERRY, J.J.: "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, New York 1976
- /6.35/ LOHBECK, K.; HAFERKORN, H.: in "Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1979
- /6.36/ FRIEDRICHSEN, W.: Chem. Ing. Techn. 41 (1969) 967

Literatur zum 7. Abschnitt

- /7.1/ FREITAG, H.H.; JOST, W.: "Handbuch der Raumexplosion", Verlag Chemie Weinheim 1965
- /7.2/ ZABETAKIS M.G.: "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapours", Bulletin 627, Bureau of Mines, US. Dept. of Interior, 1964
- /7.3/ LEVENSPIEL, O.: "Chemical Reaction Engineering" J. Wiley & Sons, New York 1972
- /7.4/ HOFFMANN, U.: "Auslegung und Analyse stationär betriebener Schüttschichtreaktoren für heterogen-katalytische Gas-Feststoffreaktionen mit Hilfe eines Standardrechenprogramms" Fortschr.-Ber. VDI-Z. Reihe 3 No 49, VDI-Verlag Düsseldorf 1978
- /7.5/ HOFFMANN, U.; PANTHEL, G.; EMIG, G.: Manual zu dem Programmsystem FIBSAS, Institut f. Technische Chemie I, Erlangen 1977
- /7.6/ STEFANI, G.; FONTANA, P.: US-Patent No. 4,100,106 Appl. No. 648,025 to Lonza Ltd., Basel, Jul. 11, 1978
- /7.7/ WEISSERMEL, K.; ARPE, H.-J.: "Industrielle Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1978
- /7.8/ LOHBECK, K.; HAFERKORN, H.: in "Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1979

- /7.9/ WERTHER, J.: Chem. Ing. Techn. 49 (1977) 777,
50 (1978) 850
- /7.10/ WERTHER, J.; HEGNER, B.: Chem. Ing. Techn. 51
(1980) 106
- /7.11/ EMIG, G.; WOHLFAHRT, K.: Programmbeschreibung
FLUBED, Institut für Technische Chemie I, Erlangen,
1980
- /7.12/ Firmenschrift der Mitsubishi Chemical Industries
Ltd., Tokyo
- /7.13/ WOHLFAHRT, K.; EMIG, G.: Hydrocarbon Proc. 60
(1980) Jun, 83
- /7.14/ Chem. Ing. Techn. 52 (1980) A 84
- /7.15/ Firmenschrift "Maleinsäureanhydrid", Lurgi Mine-
ralöltechnik GmbH, Frankfurt
- /7.16/ BROWNSTEIN, A.M.: "Trends in Petrochemical Tech-
nology" Petroleum Publishing Co. Tulsa, Okl. 1976
- /7.17/ "Petrochemical Handbook", Hydrocarbon Proc. 48
(1969), Nov 198, 50 (1971) Nov 175, 52 (1973)
Nov 146, 54 (1975) Nov 158, 56 (1977) Nov 179,
58 (1979) Nov 188
- /7.18/ LENZ, G.: Chem. Anlagen Verfahren 2 (1976) No 7, 27
- /7.19/ SHERWIN, M.B.: in "Process Development Technology",
one-day symposium, London Oct. 12, 1978
- /7.20/ GANS, M.: Chemical Age of India, 28 (1977), No 7, 1
- /7.21/ WURZBACHER, G.: Chem. Ing. Techn. 45 (1974) 1297
- /7.22/ DE MAIO, D.A.: Chem. Engng. 86 (1980) No 10, 104
- /7.23/ SHERWIN, M.B.: Chem. Engng. Prog. 75 (1979) 26

Literatur zum 9. Abschnitt

/9.1/ Chem. Engng. 67 (1960) No 12, 69

/9.2/ REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K.: "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, New York 1977

Literatur zum 10. Abschnitt

/10.1/ HOFFMANN, U.: Chem. Ing. Techn. 51 (1979) 1128

/10.2/ BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N.: "Transport Phenomena", J. Wiley & Sons, New York 1960

/10.3/ EMIG, G.; HOFFMANN, U.; HOFMANN, H.: Handbuch zum Dechema-Kursus "Planung und Auswertung von Versuchen zur Erstellung mathematischer Modelle", Institut für Technische Chemie I, Erlangen 1975

Für das Thema dieser Arbeit sowie für die fachliche und organisatorische Unterstützung bei ihrer Durchführung danke ich Herrn Prof. Dr. H. Hofmann sehr herzlich.

Meinem Betreuer Herrn Dr. Ing. habil. U. Hoffmann und Herrn Prof. Dr. G. Emig gilt mein besonderer Dank für ihre wertvolle Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft.

Darüber hinaus möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts für ihre Unterstützung danken, insbesondere den Herren Scheler, Roth und Richter für ihre Hilfe beim Versuchsaufbau und Frau Deschermeier für ihre Mitwirkung bei den Messungen. Der Firma CWH AG, Werk Bottrop, gilt mein Dank für die Überlassung von Chemikalien.

Lebenslauf

2. 9. 1950 geboren in Berlin
Vater: Gerhard Wohlfahrt, Industriekaufmann
Mutter: Hildegard Wohlfahrt, geb. Nitzel
- 1956 - 1960 Grundschule Erlangen
- 1960 - 1969 Ohm - Gymnasium Erlangen
- 1969 - 1970 Wehrdienst
- 1970 - 1971 Studium der Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
- 1971 - 1976 Studium des Chemie-Ingenieurwesens
Universität Erlangen-Nürnberg
- 1973 Vordiplom
- 1976 Hauptdiplom
1. 6. 1976- Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
31.12. 1977 für Technische Chemie I, Universität Erlan-
gen-Nürnberg
1. 1. 1978- Wissenschaftlicher Assistent am Institut
30. 6. 1980 für Technische Chemie I, Universität Erlan-
gen-Nürnberg

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197